UNIVERSITATEA „AL. I. CUZA" IAȘI

FACULTATEA DE FIZICĂ

Filu Margareta *Tiserian Ioan*

Strat Mihaela *Vlahovici Al.*

FIZICA ATOMULUI SI MOLECULEI

Lucrări practice

17087

IASI

1985

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

UNIVERSITATEA "AL.I.CUZA" IAŞI
Facultatea de fizică

Tibu Margareta
Vizcrian Ioan
Strat Mitache
Vlahovici Alexandru

LUCRARI PRACTICE DE FIZICA ATOMULUI ŞI MOLECULEI

052142
B.C.U. - IASI

I A Ş I
1 9 8 5

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. Studiul structurii fine a liniilor spectrale emise de atomii metalelor alcaline . . . 75
12. Radiaţia X. Determinarea constantei lui Planck din spectrul radiaţiei X 81
13. Determinarea momentului de dipol electric din măsurători de polarizaţie şi refracţie molară 91
14. Birefringenţa electrică. Determinarea constantei Kerr la unele molecule 102
15. Determinarea susceptibilităţii magnetice la lichide diamagnetice şi la unele săruri în soluţie 111
16. Rezonanţa paramagnetică electronică de spin (R.E.S.). Tehnică experimentală şi determinarea factorului giromagnetic de spin (g_s) . . . 117
17. Structura hiperfină a spectrelor de rezonanţă paramagnetică-electronică (RES) a unor radicali liberi 129
18. Realizarea rezonanţei magnetice nucleare pentru protoni . Metoda absorbţiei 135
19. Determinarea timpului de relaxare a protonilor din probe lichide folosind un spectrometru RMN de linii largi (D.74. I.F.A.) . . . 144
20. Determinarea unor elemente de structură ale moleculelor din analiza spectrelor RMN de înaltă rezoluţie 154
21. Determinarea masei moleculare pe baza fenomenului de difuzie a luminii 164

BCU CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

22. Determinarea randamentului cuantic al fluorescenţei soluţiilor unor compuşi organici . . . . . 173 .

23. Spectrele electronice de absorbţie ale moleculelor complexe. Determinarea frecvenţei tranziţiei electronice pure (ν_{00}) . . 184 .

24. Determinarea unor parametri ai unei molecule biatomice din studiul structurii de rotaţie a benzilor electronice de vibraţie - rotaţie . . . . . 200.

Bibliografie 212

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

P R E F A T A

Materialul conţinut în prezentul volum se adresează studenţilor din anul II şi III, Facultatea de fizică şi anul III, secţia Matematică-Fizică, Facultatea de matematică-mecanică, avînd un rol important pentru înţelegerea şi aprofundarea cunoştinţelor teoretice transmise acestora, în cadrul cursului.

La alegerea subiectelor pentru lucrările practice am avut în vedere o serie de considerente de ordin didactic şi metodic precum şi baza materială de care dispune laboratorul. Ele urmăresc, în acelaşi măsură, determinarea unor constante universale din fizica atomică, determinarea unor caracteristici atomice şi moleculare, studiul unor procese şi fenomene specifice disciplinei "Fizica atomului şi moleculei", studiul unor interacţiuni interatomice, comportarea atomilor şi moleculelor în cîmpuri externe, electric şi magnetic, familiarizarea studenţilor cu diferitele tehnici de studiu a substanţei, formarea deprinderilor experimentale, absolut necesare unui fizician, etc.

O parte din referatele conţinute în prezentul volum reprezintă ediţia a II-a, revăzută, a primei părţi din volumul "Lucrări practice de fizică atomică şi nucleară" de M.Ţibu şi I.Viscrian (multiplicat în anii anteriori). La acestea s-au mai adăugat referatele 11, 13-15, 17, 19-20 (M.Ţibu şi I.Viscrian) şi 21-24 (M.Strat şi A.Vlahovici).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere că tematica lucrărilor practice anticipează, în multe cazuri, problemele tratate la curs, au fost prevăzute pentru fiecare capitol, scurte introduceri care cuprind noţiunile teoretice privind fenomenele fizice abordate la lucrări.

Autorii exprimă şi pe această cale, alese mulţumiri comisiei de analiză a manuscrisului, prof.dr.Ioniţă Georgeta, lector dr.Delibaş Mihai, lector Tereja Emanoil precum şi celorlalte cadre didactice, care au formulat unele observaţii şi sugestii menite să îmbunătăţească conţinutul prezentului volum.

Autorii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. ELECTRONUL LIBER

1. Determinarea sarcinii electronului printr-o metodă de tip Millikan

a. Electronul

Plecînd de la legile electrolizei enunţate de Faraday în 1833, Helmholtz calculează sarcina unui ion metalic monovalent. El consideră că sarcina $F = 9,652.10^7$ C. transportată de un echivalent-kilogram dintr-o substanţă, este distribuită uniform pe cei $\frac{\mathcal{N}}{n}$ ioni; $\mathcal{N}$ reprezintă numărul lui Avogadro iar n este valenţa. Astfel, fiecare ion monovalent (n=1) transportă o sarcină

$$e = \frac{F}{\mathcal{N}} = \frac{9,652.10^7}{6,025.10^{26}} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} .$$

Stoney a arătat, în 1874, că în cazul electrolizei lucrurile se petrec ca şi cum sarcinile electrice, negative sau pozitive, sînt un multiplu al sarcinii elementare, e , pe care o numeşte electron. Astăzi, numele de electron este rezervat sarcinii elementare negative şi existenţa sa a fost dovedită, iar mărimea i-a fost determinată prin experienţele lui C.T.R.Wilson, A.Millikan şi A.G.Ioffe.

O altă mărime caracteristică a electronului este masa m_0. Determinarea ei directă pune însă probleme deosebite, de aceea se foloseşte o metodă indirectă ; se determină sarcina e şi sarcina specifică e/m_0 prin metode adecvate, iar din acestea se

determină masa de repaus m_0.

Pentru determinarea precisă a valorii sarcinii electronului, A.Millikan a întrebuinţat o instalaţie compusă dintr-un condensator cu plăcile plan-paralele, aşezate orizontal, placa superioară avînd un orificiu, Prin acest orificiu cad, în interiorul condensatorului, picături de ulei sau mercur, fin pulverizat. In timpul pulverizării, picăturile se electrizează şi ajung încărcate în interiorul condensatorului. Picăturile sînt iluminate printr-o fereastră, lateral, iar observarea se face în direcţia perpendiculară pe fasciculul de lumină, cu ajutorul unui microscop. Din cauza iluminării laterale a picăturilor, ele apar, în cîmpul vizual al microscopului, sub forma unor steluţe pe un fond întunecat. Condensatorul este termostatat şi aşezat într-o incintă cu gaz (aer) la presiune constantă.

Fasciculul de lumină iese printr-o fereastră opusă celei prin care se face iluminarea, evitîndu-se astfel absorbţia luminii de către pereţii camerei, absorbţie ce ar provoca o încălzire neuniformă a acesteia şi ar da naştere la curenţi de aer.

In primele experienţe, A.Millikan măsura viteza $\vec{v}$ de cădere a picăturii sub acţiunea greutăţii şi apoi viteza de urcare $\vec{v}_1$ a acesteia în prezenţa unui cîmp electric orientat în sens contrar cîmpului gravitaţional şi determină sarcina q folosind unele relaţii pe care le vom stabili în paragrafele următoare.

In experienţe mai precise, Millikan n-a determinat sarcina picăturii de ulei ci variaţia sarcinii, Δq, a picăturii încărcate care se mişca sub acţiunea cîmpului electric de intensitate constantă $\vec{E}$. Variaţia sarcinii poate fi provocată

prin iradierea aerului din interiorul condensatorului cu raze X sau cu un alt agent ionizant cum ar fi sursele radioactive. Dacă picătura de lichid este încărcată cu sarcina q_1, ea se va mişca cu viteza $\vec{v}_1$ sub acţiunea cîmpului electric de intensitate $\vec{E}$ iar dacă îşi schimbă sarcina, devenind q_2, ea se va mişca cu viteza $\vec{v}_2$ sub acţiunea aceluiaşi cîmp. Cu ajutorul acestor viteze, Millikan determina variaţia sarcinii picăturii, $\Delta q = q_1 - q_2$, arătînd că ea este un multiplu al unei mărimi constante, sarcina electronului, $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C. (valoare actuală).

Pentru determinarea sarcinii electronului în laborator, se foloseşte o instalaţie asemănătoare cu aceea realizată de A.Millikan.

b. Căderea liberă a unei picături de lichid în aer

O picătură de lichid, de rază r, cade sub acţiunea greutăţii, cu o mişcare accelerată pînă cînd viteza atinge o valoare limită $\vec{v}$ constantă, datorită frecării cu aerul, mediu vîscos, a cărui vîscozitate s-o notăm cu η. In aceste condiţii forţa de frecare este egală şi de sens contrar cu greutatea picăturii (figura I.1.a), deci :

$$\vec{F}_f = -\vec{G} \qquad (I.1)$$

Dar

$$\vec{F}_f = -6\pi\eta r\vec{v} \qquad (I.2)$$

şi

$$\vec{G} = m\vec{g} - m_a\vec{g} \qquad (I.3)$$

$m_a\vec{g}$ reprezentînd forţa lui Arhimede. Rezultă că :

$$6\pi\eta r v = m g - m_a g = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho - \rho_a)\cdot g \qquad (I.4)$$

unde prin ρ s-a notat densitatea picăturii iar prin ρ_a densitatea aerului. Din relaţia (I.4) rezultă, pentru raza picăturii, următoarea expresie :

$$r = \left[\frac{9 \eta v}{2(\rho - \rho_a) g} \right]^{1/2} \qquad (I.5)$$

Viteza de căderе, v, se determină experimental.

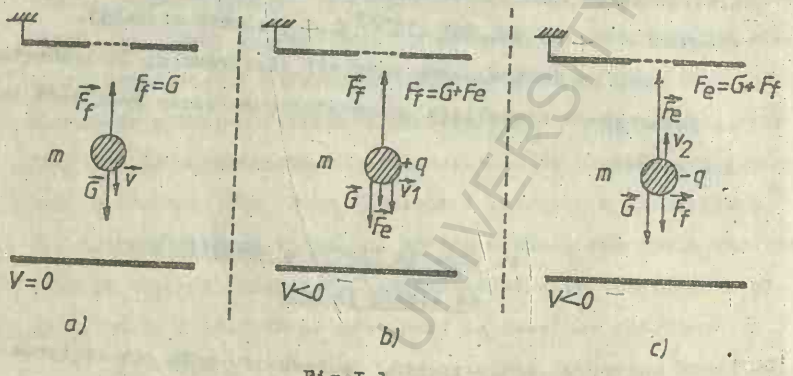


Fig.I.1

c. Mişcarea unei picături de lichid încărcată electric într-un cîmp electric orientat după direcţia forţei gravitaţionale

Dacă picătura este încărcată cu sarcina electrică q şi dacă se află sub acţiunea unui cîmp electric de intensitate $\vec{E}$, ea se va mişca cu o viteză limită $\vec{v}_1$ dacă forţa electrică $\vec{P}_e = q\vec{E}$ are acelaşi sens cu greutatea şi cu o altă viteză limită, $\vec{v}_2$, dacă are sens contrar. In primul caz viteza $\vec{v}_1$ va fi îndreptată în jos (figura I.1.b), deci picătura cade, iar

în al doilea caz, viteza limită $\vec{v}_2$ este îndreptată în sus (fig.I.1.c.) (picătura urcă) dacă modulul forţei electrice satisface condiţia :

$$|\vec{F}_e| > |\vec{G}| + |\vec{F}_f| \quad . \qquad (I.6)$$

In cele două cazuri, după realizarea echilibrului dinamic între forţele care acţionează asupra picăturii, se pot scrie relaţiile :

$$F_{f_{(1)}} = G + F_{e_{(1)}} \qquad (I.7.a)$$

$$F_{e_{(2)}} = G + F_{f_{(2)}} \qquad (I.7.b)$$

sau

$$6\pi\eta r\, v_1 = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho - \rho_a)\, g + q\, E_1 \qquad (I.8.a)$$

$$q\, E_2 = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho - \rho_a)\, g + 6\pi\eta r\, v_2 \quad . \qquad (I.8.b)$$

Inlocuind în relaţiile (I.8) raza picăturii şi ţinînd seama de relaţia (I.4) se obţine, pentru sarcina picăturii, expresia :

$$q_1 = \frac{9\pi\sqrt{2}\,\eta^{3/2}}{E_1(\rho - \rho_a)^{1/2}\, g^{1/2}} \cdot v^{1/2}(v_1 - v) \qquad (I.9.a)$$

şi respectiv

$$q_2 = \frac{9\pi\sqrt{2}\,\eta^{3/2}}{E_2(\rho - \rho_a)^{1/2}\, g^{1/2}} \cdot v^{1/2}(v_2 + v) \quad . \qquad (I.9.b)$$

Rezultă că pentru determinarea sarcinii picăturii trebuie să cunoaştem viteza v de cădere în cîmp gravitaţional şi o pereche de valori (E_1, v_1) sau (E_2, v_2).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Determinarea experimentală a sarcinii electronului

Pentru determinarea sarcinii electronului, în laborator, se întrebuinţează instalaţia reprezentată în figura I.2. Ea este formată, în esenţă, din două plăci conductoare dispuse orizontal, faţă în faţă, (condensatorul lui Millikan), montate pe un cilindru metalic. Placa superioară are, în centru, un orificiu prin care cad, în spaţiul dintre plăci, picăturile de ulei de parafină, fin pulverizate cu ajutorul unui pulverizator cu pară de cauciuc.

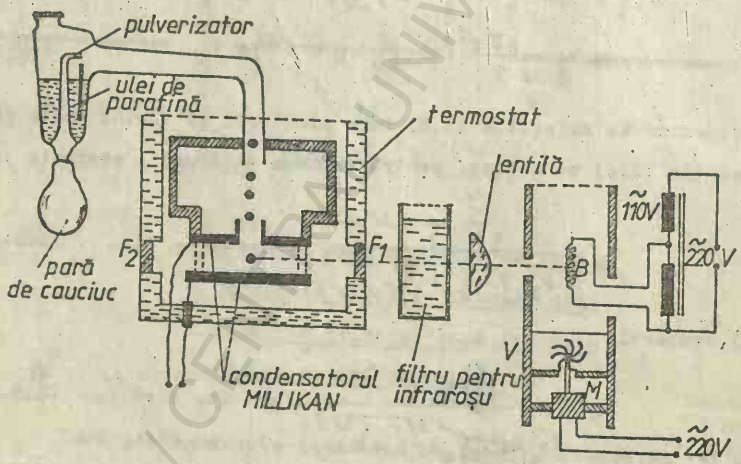


Fig.I.2

Picăturile sînt iluminate, printr-o fereastră laterală (F_1), cu ajutorul unui fascicul îngust şi focalizat în zona de observaţie a picăturilor. Sistemul de iluminat conţine un bec de proiecţie

(B) de 600 W/110 V, alimentat la reţea printr-un transformator şi răcit în curent de aer cu un ventilator aşezat la baza becului. Fasciculul de lumină este trecut printr-un filtru pentru infraroşu (o cuvă de apă în care s-a dizolvat azotit de sodiu sau sulfat de cupru) şi este focalizat cu ajutorul unei lentile cu distanţa focală de 15 cm. Pentru a evita perturbarea mişcării picăturilor datorită curenţilor de aer, se realizează o termostatare cu un strat de apă. Fasciculul de lumină iese din cameră printr-o fereastră (F_2) opusă ferestrei prin care intră lumina.

Observarea picăturilor se face după direcţia perpendiculară iluminării, cu ajutorul unui microscop prevăzut cu riglă ocular. Picăturile de ulei apar în cîmpul vizual al microscopului ca nişte steluţe pe un fond mai întunecat dar suficient de luminos ca să se observe gradaţiile riglei ocular.

Plăcile conductoare, aşezate orizontal, la distanţă de 3 mm una de alta (condensatorul Millikan), sînt conectate la o sursă de tensiune continuă, stabilă, de cca.600 volţi (figura I.3) cu borna izolată de masă legată la placa inferioară a condensatorului Millikan.

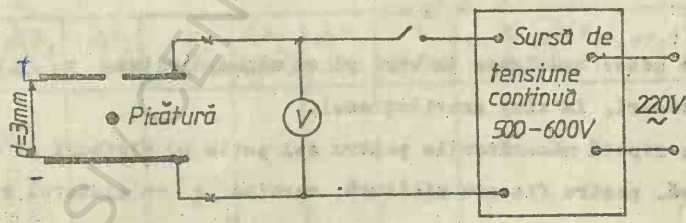


Fig.I.3

Paralel cu plăcile condensatorului este conectat un voltmetru care indică diferenţa de potenţial dintre plăci.

Aparate şi materiale necesare

- instalaţia cu condensatorul Millikan
- redresor de tensiune continuă 600 volţi
- voltmetru c.c. 600 volţi
- microscop cu riglă ocular, cu constanta 4.10^{-5} m/div.
- cronometru
- ulei de parafină

Modul de lucru

Se realizează montajul din figura I.3 şi se pulverizează ulei de parafină cu ajutorul unei pompe cu pară de cauciuc.

Se reglează poziţia obiectivului microscopului şi se focalizează fasciculul de lumină în zona de observaţie pînă cînd se obţine imaginea clară a picăturilor.

Se aplică diferenţa de potenţial V care se măsoară cu voltmetrul, se reperează o picătură care, aparent, se mişcă în jos (în realitate urcă) şi se măsoară, cu cronometrul, timpul Δt_1 în care picătura se deplasează în dreptul scalei pe o distanţă egală cu ΔN_1 diviziuni. Se calculează viteza

$$v_1 = \frac{\Delta N_1}{\Delta t_1} \cdot 4.10^{-5} \text{ m/s.}$$

Se aduce tensiunea la zero şi se măsoară viteza v a aceleaşi picături, în cîmp gravitaţional.

Se repetă măsurătorile pentru cel puţin 30 picături şi se calculează, pentru fiecare picătură, sarcina q cu ajutorul relaţiei :

$$q = \frac{9\pi\sqrt{2}\,\eta^{3/2}\,d}{(\rho-\rho_a)^{1/2}\,g^{1/2}} \cdot \frac{v^{1/2}(v_1+v_0)}{V_0} = k\,\frac{v^{1/2}(v_1+v_0)}{V_0} \qquad \text{I.10}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde :

ρ - densitatea uleiului = 820 kg.m^{-3}

ρ_a - densitatea aerului = 1,3 kg.m^{-3}

η - coeficientul de vîscozitate al aerului = 0,183.10^{-4} (decapoise).

iar k - este o constantă a instalaţiei :

$$k = \frac{9\pi\sqrt{2}\,\eta^{3/2}\,d}{(\rho-\rho_a)^{1/2}\,g^{1/2}} .$$

Rezultatele obţinute se notează în tabelul de date.

Se fac mediile $\bar{q}$ pentru valori apropiate obţinute din calcul. Se observă că sarcina picăturii este un multiplu al sarcinii elementare, sarcina electronului, e = 1,602.10^{-19} C.

Se calculează eroarea maximă considerînd că ρ, ρ_a şi g sînt date cu precizie mare :

$$\delta_q = \bar{q}\left[\frac{\delta V}{V} + \frac{\delta d}{d} + 3\,\frac{\delta N}{\Delta N} + 3\,\frac{\delta t}{\Delta t}\right] . \qquad \text{I.10.a}$$

Tabel de date

Nr. crt.	ΔN_1 (div)	Δt_1 (s)	v_1 (m/s)	ΔN (div)	Δt (s)	v (m/s)	$q = \frac{k}{V} \cdot v_1^{1/2}(v_1+v_2)$	$\frac{q}{e}$
1								
2								
...								
30								

UNIV. "AL. I. CUZA" FACULTATEA DE FIZICA

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SR 626 SW

(2) Determinarea sarcinii specifice a electronului prin metoda diodei-magnetron

Metoda diodei magnetron utilizează o diodă cu vid confecţionată dintr-un filament (F), de rază neglijabilă, care joacă rol de catod, emiţător de electroni şi un anod cilindric (A) de rază R_a, coaxial cu filamentul (figura I.4). Dioda este aşezată în centrul unei perechi de bobine Helmholtz cu axul paralel cu axul cilindrului anodic. Intre filamentul încălzit şi anod se aplică o diferenţă de potenţial V_o care poate fi variată. Deci în spaţiul dintre anod şi catod există un cîmp electric accelerator $\vec{E}$ cu distribuţie radială. Prin bobinele Helmholtz circulă curentul I; asupra electronului accelerat acţionează un cîmp magnetic cu inducţia $\vec{B}$ perpendiculară pe planul care conţine traiectoria descrisă de electron (figura I.5).

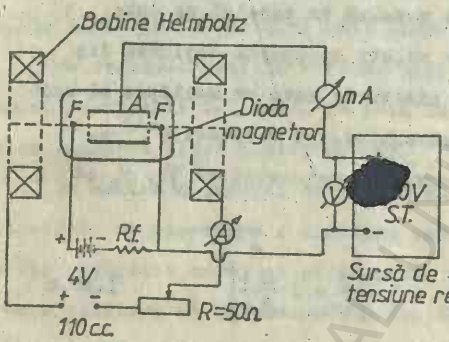


Fig.I.4

Inregistrînd curentul anodic I_a funcţie de inducţia magnetică $\vec{B}$(fig.I.6) se observă că, la inducţii magnetice relativ mici, curentul anodic rămîne constant, iar la inducţii magnetice mai mari, corelate cu tensiunea de accelerare anod-catod, curentul scade brusc la zero. Inducţia magnetică pentru care curentul scade la zero, se numeşte inducţie critică (B_c).

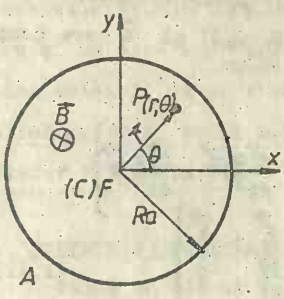


Fig.I.5

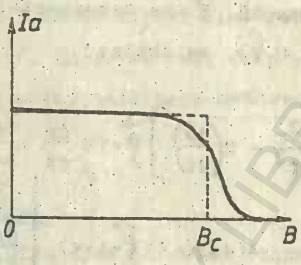


Fig.I.6

Pentru explicarea variaţiei curentului anodic funcţie de inducţia magnetică, trebuie să ţinem seama de acţiunea cîmpurilor electrice şi magnetice asupra electronului în mişcare.

Cîmpul electric $\vec{E}$, radial, accelerează electronii pe direcţia razei astfel încît ei ajung pe anod cu viteză mare. In acelaşi timp, cîmpul de inducţie magnetică $\vec{B}$ curbează traiectoria electronului. Deoarece, pe măsură ce electronul se apropie de anod, el are viteză tot mai mare, traiectoria nu este un cerc ci un arc de spirală. La inducţii magnetice relativ mici electronii sînt deviaţi puţin de la direcţia iniţială şi ajung pe anod ; instrumentul de măsură (mA) înregistrează curentul I_a.
La inducţia magnetică egală cu inducţia critică, electronii sînt astfel deviaţi încît traiectoria este tangentă la anod (în interior). La valori mai mari ale inducţiei decît cea critică, electronii nu mai ajung la anod; graficul care reprezintă variaţia curentului anodic funcţie de valoarea inducţiei magnetice prezintă o scădere bruscă .

Ecuaţia traiectoriei electronilor se obţine din legea de mişcare

$$m_0\vec{a} = (-e)\vec{E} + (-e)(\vec{v} \times \vec{B}) \qquad (I.11)$$

unde $\vec{a}$ este acceleraţia, (-e)- sarcina şi $\vec{v}$- viteza electronului

Transcriind ecuaţia (I.11) în coordondate polar-cilindrice şi ţinînd seama că $\vec{E}$ are componentele (- E, 0,0) şi $\vec{B}$ are compo-nentele (0,0,B), se obţine:

$$m_o\left\{\left[\frac{d^2r}{dt^2} - r\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right]\vec{\rho} + \left(2\frac{dr}{dt}\cdot\frac{d\theta}{dt} + r\frac{d^2\theta}{dt^2}\right)\vec{\varepsilon} + \frac{d^2z}{dt^2}\vec{k}\right\} =$$

$$= (-e)(-E)\vec{\rho} + (-e)\begin{vmatrix} \vec{\rho} & \vec{\varepsilon} & \vec{k} \\ \frac{dr}{dt} & r\frac{d\theta}{dt} & 0 \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} \qquad (I.12)$$

de unde rezultă :

$$m_o(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) = e\,E - e\,B\,r\,\dot{\theta}$$

$$m_o\frac{1}{r}\frac{d}{dt}(r^2\dot{\theta}) = e\,B\,\dot{r} \qquad (I.13)$$

$$m\ddot{z} = 0$$

cu condiţiile la limită

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=0} = 0 \quad \text{şi} \quad \left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=R_a} = 0 \qquad (I.14)$$

adică electronii sînt emişi cu viteză nulă şi la inducţia magnetică critică, componenta radială a vitezei este nulă, viteza totală fiind transversală.

Ţinînd seama că $E = -\frac{dV}{dr}$ şi că diferenţa de potenţial anod-catod este V_o, se obţine (a se vedea anexa la referat) :

$$\frac{e}{m} = \frac{8\,V_o}{B_c^2 \cdot R_a^2} \qquad (I.15)$$

Se observă că se poate determina sarcina specifică dacă se cunoaşte diferenţa de potenţial, raza R_a şi inducţia magnetică critică.

In cazul diodelor obişnuite, curentul anodic funcţie de inducţia magnetică nu scade brusc la zero ci scade mai lent.

deoarece există unele imperfecţiuni ale diodei (filamentul nu este foarte subţire şi nu este aşezat exact după axul anodului) iar electronii, în momentul emisiei, nu au viteză nulă. In acest caz, drept inducţie magnetică critică, se ia inducţia corespunzătoare scăderii curentului la jumătate.

Aparate şi materiale necesare

- diodă cu vid şi cu încălzire directă avînd filamentul coaxial cu anodul cilindric
- o pereche de bobine Helmholtz cu constanta $K = \frac{B}{I} = (45 \pm 1).10^{-4} \frac{T}{A}$
- generator (redresor) de tensiune continuă 4 V pentru încălzirea filamentului
- generator (redresor) de tensiune continuă stabilizată, variabilă (0-60 V), pentru tensiune anddică
- ampermetru c.c 0 - 6 A
- generator (redresor) de tensiune continuă 60 V/5 A pentru alimentarea bobinelor Helmholtz
- microampermetru 500 μA
- voltmetru 0 - 120 V
- reostate.

Modul de lucru

Se realizează montajul din figura I.4 şi se alimentează filamentul la 4 V c.c. în serie cu o rezistenţă adiţională de limitare a curentului de încălzire, pentru a avea o sarcină spaţială mică;

Se aplică o tensiune de accelerare V_{oi}, între anod şi catod, de la sursa de tensiune reglabilă : 20, 30, 40 V;

Se realizează circuitul de alimentare al bobinelor Helmholtz şi se variază curentul din bobine, deci B, de la zero,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la o valoare care anulează curentul anodic;

Se măsoară curentul anodic I_a corespunzător fiecărei valori B şi se trasează graficul $I_a = f(B)$ pentru V_{oi} dat;

Din grafice se evaluează inducţia critică B_{ci} corespunzătoare scăderii curentului anodic la jumătate şi, pentru fiecare pereche de valori (B_{ci}, V_{oi}), se calculează e/m_o cu relaţia (I.15), calculîndu-se şi valoarea medie $\overline{(e/m_o)}$;

Se calculează eroarea maximă cu relaţia :

$$\delta(e/m_o) = \overline{(e/m_o)} \left[\frac{\delta V_o}{V_o} + 2\frac{\delta I_c}{I_c} + 2\frac{\delta K}{K} + 2\frac{\delta R_a}{R_a} \right] . \qquad (I.16)$$

Anexă

Demonstraţia relaţiei (I.15) utilizată pentru calculul sarcinii specifice a electronului (metoda diodei-magnetron)

Legea de mişcare a electronului în prezenţa unui cîmp electric şi a unui cîmp magnetic este :

$$m_o \vec{a} = (-e)\vec{E} + (-e)(\vec{v} \times \vec{B}) \quad . \qquad (1\ A)$$

In coordonate polar-cilindrice (figura 5) acceleraţia de mişcare este dată de expresia :

$$\vec{a} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2)\vec{\rho} + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta})\vec{\varepsilon} + \frac{d^2z}{dt^2}\vec{k} \qquad (2\ A)$$

unde oz este axa după care este aşezat filamentul iar r şi θ sînt coordonatele polare ale electronului în planul xoy, perpendicular pe filament.

Forţa dată de relaţia (1 A) o putem scrie sub forma :

$$\vec{F} = (-e)(-E)\vec{\rho} + (-e)\begin{vmatrix} \vec{\rho} & \vec{\varepsilon} & \vec{k} \\ \dot{r} & r\dot{\theta} & 0 \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = eE\vec{\rho} - er\dot{\theta}B\vec{\rho} + e\dot{r}B\vec{\varepsilon} = m_o\vec{a} \qquad (3\ A)$$

Din relaţiile (2 A) şi (3 A) rezultă :

$$e E - e r \dot{\theta} B = m_o(\ddot{r} - r \dot{\theta}^2)$$

$$e \dot{r} B = m_o(2 \dot{r} \dot{\theta} + r \ddot{\theta}) \qquad (4\ A)$$

$$0 = m_o \frac{d^2 z}{dt^2}$$

sau

$$e E - e r \dot{\theta} B = m_o \ddot{r} - m_o r \dot{\theta}^2$$

$$e \dot{r} B = m_o \frac{1}{r} \frac{d}{dt} (r^2 \dot{\theta}) \qquad (5\ A)$$

$$0 = m_o \frac{d^2 z}{dt^2}$$

Integrînd ecuaţiile diferenţiale (5 A) se obţine traiectoria descrisă de electroni precum şi relaţia care ne permite calculul sarcinii specifice a electronului.

Ecuaţia a doua o putem scrie sub forma :

$$\frac{e B}{m_o} r \, dr = d(r^2 \dot{\theta}) \qquad (6\ A)$$

Integrăm în raport cu r, între limitele R_f şi R_a :

$$\frac{e B}{m_o} \int_{R_f}^{R_a} r \, dr = \int_{R_f}^{R_a} d(r^2 \dot{\theta})$$

$$\frac{e B}{m_o} \left[\frac{R_a^2 - R_f^2}{2} \right] = r^2 \dot{\theta} \Big|_{R_f}^{R_a} = (R_a^2 - R_f^2) \dot{\theta}$$

sau

$$\dot{\theta} = \frac{e B}{2 m_o} \qquad (7\ A)$$

Din prima ecuaţie (5 A) se obţine :

$$\int_{R_f}^{R_a} \frac{e E}{m_o} dr - \int_{R_f}^{R_a} \frac{e B}{m_o} \dot{\theta} \, r \, dr + \int_{R_f}^{R_a} r \dot{\theta}^2 dr - \int_{R_f}^{R_a} \ddot{r} dr = 0 .$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Considerăm $B = B_c$ şi punem condiţiile la limită :

$$\left(\frac{d\,r}{dt}\right)_{r=0} = 0 \quad \text{şi} \quad \left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=R_a} = 0 \ .$$

In aceste condiţii obţinem :

$$\int_{R_f}^{R_a} \frac{e\,E}{m_o}\,dr - \frac{e\,B_c}{m_o}\int_{R_f}^{R_a} \dot{\theta}\,r\,dr + \int_{R_f}^{R_a} \cdot\,\dot{\theta}^2 r\,dr = 0 \ .$$

Deoarece $R_f \ll R_a$, vom face aproximaţia $R_f = 0$. Integrăm şi obţinem :

$$\frac{e\,E}{m_o}(R_a - R_f) - \frac{e\,B_c}{m_o}\,\dot{\theta}\left[\frac{R_a^2 - R_f^2}{2}\right] + \dot{\theta}^2\left[\frac{R_a^2 - R_f^2}{2}\right] = 0$$

sau

$$\frac{e\,V_o}{m_o\,R_a} - \frac{e^2\,B_c^2\,R_a}{4\,m_o^2} + \frac{e^2\,B^2\,R_a}{8\,m_o^2} = 0 \ .$$

unde am ţinut seama că $E = \frac{V_o}{R_a}$.

Făcînd simplificările necesare şi grupînd termenii asemenea, obţinem :

$$\frac{e}{m_o} = \frac{8\,V_o}{B_c^2\,R_a^2} \ . \qquad (8\ A)$$

Tabel de date

V_{01}(volţi)			V_{02}(volţi)			V_{03}(volţi)		
I_B(A)	B(T)	I_a(A)	I_B(A)	B(T)	I_a(A)	I_B(A)	B(T)	I_a(A)

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

3. Determinarea sarcinii specifice a electronului prin metoda focalizării în cîmp magnetic longitudinal (metoda Busch)

Metoda Busch utilizează, pentru determinarea sarcinii specifice, un tub catodic la care se realizează o focalizare bună prin alegerea potenţialelor corespunzătoare celor doi anozi A_1 şi A_2 precum şi a grilei G. Cei doi anozi şi grila G sînt alimentaţi, prin intermediul unui divizor de tensiune rezistiv, de la un redresor de tensiune înglobat în montaj (figura I.7). Electronii emişi de catodul C încălzit de filamentul F, sînt

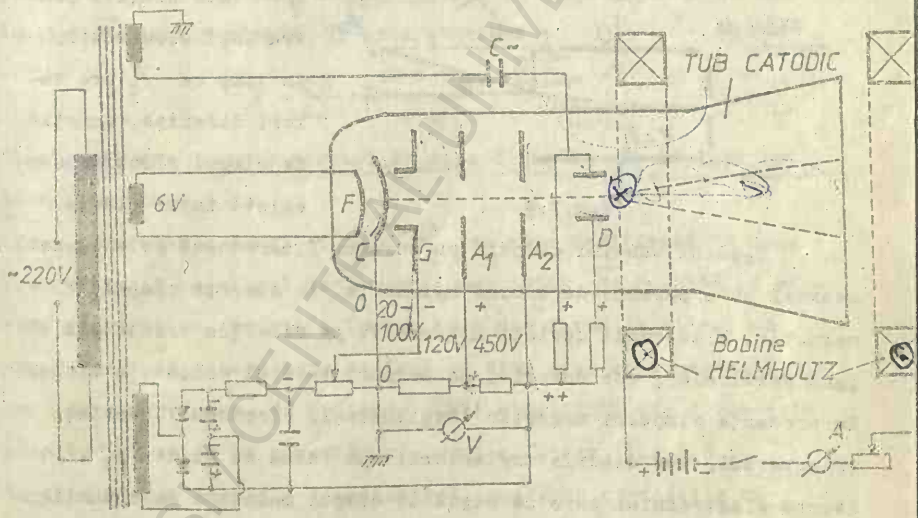


Fig.I.7

accelerați până la ultimul anod, cînd posedă energia cinetică

$$\frac{m_0 v^2}{2} = e V_0 \qquad (I.17)$$

V_0 fiind potenţialul ultimului anod. După ce trece prin fantele anozilor A_1 şi A_2 (anozii sînt prevăzuţi cu fante circulare), fasciculul de electroni ajunge la plăcile de deviaţie pe orizontală (sau verticală) a tubului catodic unde este deviat, perpendicular pe direcţia vitezei iniţiale, cu unghiuri mici, cu ajutorul unui cîmp electric alternativ de intensitate mică, dat de o tensiune alternativă (ν = 50 Hz) aplicată acestor plăci. Valoarea maximă a tensiunii aplicate pe plăci trebuie să fie mică în comparaţie cu potenţialul de accelerare V_0.

La trecerea printre plăcile de deviaţie, viteza electronilor creşte datorită componentei transversale $\vec{v}_t$ care apare în urma accelerării transversale (figura I.8). Menţionăm că viteza $\vec{v}_l$ este aceeaşi pentru toţi electronii, în timp ce $\vec{v}_t$ are valori diferite, funcţie de cîmpul electric ce există între plăci.

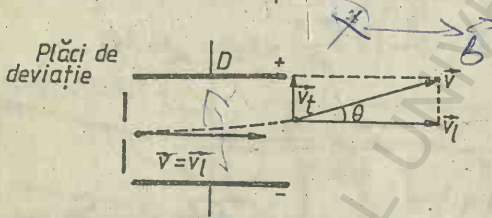


Fig.I.8

Capătul tubului catodic cu ecranul fluorescent este aşezat coaxial cu o pereche de bobine Helmholtz. In absenţa cîmpului magnetic, electronii deviaţi alternativ pe direcţia orizontală (sau verticală), vor descrie, pe ecranul tubului catodic, o linie. In prezenţa cîmpului magnetic longitudinal, electronii, deviaţi transversal, vor descrie traiectorii sub formă de elice [x] . Asupra electronului care se mişcă în cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}$ va acţiona forţa Lorentz

$$\vec{F} = (-e)\ \vec{v}_t \times \vec{B} \qquad (I.18)$$

cu mărimea

$$F = e\ v_t B \sin \theta \qquad (I.18\ a)$$

---

[x] M.Ţibu - Fizica atomului şi moleculei- p.I,curs multiplicat, Iaşi, 1985
St.Muscalu - Fizică atomică- Ed.did.şi ped.Bucureşti,1980

θ fiind unghiul între viteza electronului şi inducţia $\vec{B}$. Ea este o forţă centripetă. Scriind explicit componenta transversală a vitezei, obţinem :

$$\frac{m_o(v \sin \theta)^2}{r} = e B(v \sin \theta)$$

de unde

$$\omega = \frac{v \sin \theta}{r} = \frac{e B}{m_o} \quad . \qquad (I.19)$$

Rezultă că viteza unghiulară ω a mişcării pe cerc, a electronului, este constantă pentru o anumită valoare a inducţiei magnetice, indiferent de unghiul de deviaţie (numai pentru unghiuri mici) ;

Timpul necesar ca electronul să descrie, sub acţiunea componentei $\vec{v}_t$ a vitezei, un cerc întreg în cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, deci perioada T, este constant :

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi m_o}{e B} \quad . \qquad (I.20)$$

Electronii vor descrie cercuri de raze diferite în acelaşi interval de timp.

Componenta longitudinală $\vec{v}_l$ nu este modificată în urma interacţiunii cu cîmpul de inducţie magnetică $\vec{B}$; rezultă că fiecare electron va descrie o traiectorie sub formă de elice, cu axa figurii ca generatoare şi după un timp egal cu o perioadă (sau un număr întreg de perioade) toţi electronii vor trece prin anumite puncte de pe această axă, numite focare (fig.I.9). Variind cîmpul magnetic longitudinal, realizăm condiţiile ca aceste puncte de focalizare să apară, pe rînd, pe ecranul tubului catodic. In acest fel se obţin mai multe focalizări (cu instalaţia din laborator se pot obţine trei focalizări).

BCU MATEI BASARAB UNIVERSITY LIBRARY

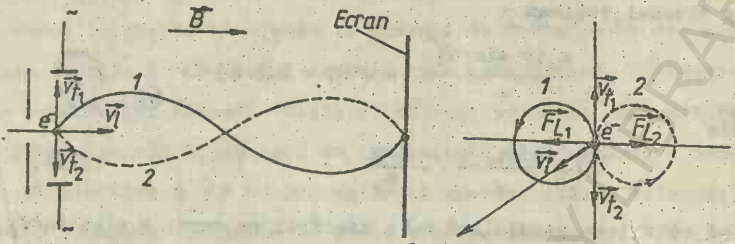


Fig.I.9

Dacă se realizează condiţia ca perioada mişcării electronului pe cerc să fie egală cu timpul $t_1 = \frac{\ell}{v_\ell}$ necesar electronilor pentru a parcurge distanţa de la plăcile de deviaţie pînă la ecran ($T = t_1$), toţi electronii, după un timp egal cu perioada, ajung la ecran în acelaşi loc, indiferent de raza elicei. Ei vor fi focalizaţi pe ecran şi vor da o imagine punctuală. Rezultă că la prima focalizare a fasciculului pe ecranul tubului catodic este satisfăcută relaţia :

$$\frac{\ell}{v_\ell} = 2\pi \frac{m_o}{e\,B} \quad \text{unde} \quad v_\ell = \sqrt{\frac{e}{m_o} 2\,V_o}$$

deci

$$\frac{e}{m_o} = \frac{8\pi^2 V_o}{(B\ell)^2} \qquad (I.21.a)$$

Această focalizare la distanţa ℓ se obţine pentru o pereche de valori (V_o, B). La un potenţial de accelerare V_o constant şi la valori mai mari ale inducţiei magnetice, focalizarea se obţine la distanţe mai mici, în interiorul tubului catodic. După această focalizare, electronii vor diverge din nou, apoi se vor focaliza a doua oară , a treia oară etc.

Pentru focalizarea de ordinul n pe ecranul tubului catodic, va fi satisfăcută relaţia :

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$B_n \cdot l_n = B \cdot l$$

unde l_n este distanţa dintre două focalizări succesive în interiorul tubului:

$$l_n = \frac{l}{n}$$

Rezultă că pentru focalizarea a n-a, relaţia I.21 a, devine:

$$\frac{e}{m_o} = \frac{8\,\overline{r}^2 V_o}{l^2 (\frac{B_n}{n})^2} \qquad \text{I.21}$$

Crescînd intensitatea curentului electric care circulă prin bobine, se vor obţine, pe ecranul tubului catodic, succesiv, mai multe focalizări, în aşa fel încît valoarea inducţiei necesară focalizării, împărţită prin numărul focalizărilor, dă o valoare constantă.

Determinarea sarcinii specifice a electronului se reduce la măsurarea diferenţei de potenţial de accelerare a electronilor şi la determinarea valorii inducţiei magnetice B_n în momentul obţinerii focalizării a n-a.

Aparate şi materiale necesare

- tubul catodic cu instalaţia de alimentare
- bobine Helmholtz
- voltmetru 0-500 V c.c.
- ampermetru 0-5 A c.c.
- reostate (105Ω/2 A şi 30Ω/5 A)
- sursă de tensiune de c.c. şi c.a.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Modul de lucru

Se realizează montajul din fig.I.7 şi se reglează potenţialul de negativare al grilei G astfel ca fasciculul de electroni să fie slab, pentru a proteja ecranul.

Se măsoară potenţialul de accelerare care are valoarea fixă V_o impusă de condiţiile de focalizare cu doi anozi (circa 500 V)

Se conectează bobinele la sursa de tensiune continuă şi se variază curentul prin bobine pînă se obţine focalizarea electronilor pe ecran. Se notează intensitatea curentului pentru primele trei focalizări.

Se calculează valorile inducţiei B_1, B_2, B_3, pentru cele trei focalizări ($B_n = k\, I_n$ unde k este constanta bobinelor) şi cu relaţia I.21 se calculează e/m_o pentru fiecare focalizare.

Se calculează eroarea maximă :

$$\delta\left(\frac{e}{m_o}\right) = \left(\frac{e}{m_o}\right)\left[\frac{\delta V_o}{V_o} + 2\frac{\delta l}{l} + 2\frac{\delta I_n}{I_n} + 2\frac{\delta k}{k}\right] . \qquad (I.22)$$

I N T R E B A R I

1. De ce componenta longitudinală a vitezei electronilor nu este modificată de cîmpul magnetic ?
2. De unde rezultă relaţia $T = 2\pi\frac{m_o}{eB}$?

Tabel de date

Nr. crt	I(A)	$B = k\, I_n$ (Tesla)	$\frac{e}{m_o}(C.Kg^{-1})$
1			
2			
3			

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Spectrometre magnetice pentru electroni

a. Principiul fizic al spectrometrelor magnetice pentru electroni

Spectrul energetic al electronilor se obţine cu ajutorul spectrometrelor sau spectrografelor magnetice, care pot fi de mai multe tipuri; cu focalizare magnetică semicirculară, cu lentilă electronică, cu dublă focalizare etc.

Spectrograful cu focalizare magnetică semicirculară (figura I.10) utilizează un cîmp magnetic transversal. Electronii se deplasează de la sursa S, pe semicerc, datorită deviaţiei în cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}_o$ constant şi cad pe un detector care poate fi un contor G.M. Cu ajutorul unor fante F_1, F_2, F_3.. se delimitează un canal semicircular avînd o anumită rază. Pentru un cîmp de inducţie dat, vor ajunge la detector electronii care au o astfel de energie încît este satisfăcută relaţia :

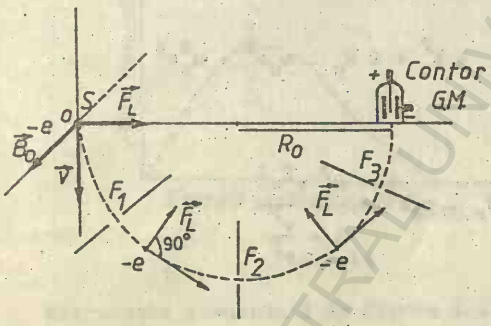


Fig.I.10

$$\frac{m v^2}{r} = e\, v\, B_o \qquad \text{(I.23.a)}$$

sau

$$|m \vec{v}| = |\vec{p}| = e\, r\, B_o \qquad \text{(I.24)}$$

unde m este masa relativistă a electronului,

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad . \qquad (I.25)$$

Electronii care au impulsul $p = mv$ vor descrie, în cîmpul magnetic de inducţie B_o, arce de cerc cu raza r dată de relaţia :

$$r = \frac{m\,v}{e\,B_o} \quad . \qquad (I.24.a)$$

Să stabilim expresia energiei cinetice a electronilor relativişti. Aceşti electroni au energia totală

$$W_t = mc^2 = m_o c^2 + W_c \quad . \qquad (I.26)$$

Ridicăm la pătrat ţinînd seama de relaţia (I.25) obţinem :

$$\frac{m_o^2 c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = W_c^2 + 2\,W_c \cdot m_o c^2 + m_o^2 c^4$$

sau după calcule simple,

$$W_c^2 + 2\,W_c \cdot m_o c^2 = \frac{m_o^2 v^2 c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad .$$

Rezultă :

$$p^2 c^2 = W_c^2 + 2\,W_c \cdot m_o c^2 \quad . \qquad (I.27.a)$$

Soluţia ecuaţiei de gradul II în W_c este :

$$W_c = \sqrt{m_o^2 c^4 + c^2 p^2} - m_o c^2 \quad . \qquad (I.27)$$

Folosim relaţia (I.24) şi obţinem :

$$W_c = \sqrt{m_o^2 c^4 + c^2 e^2 r^2 B_o^2} - m_o c^2 \qquad (I.28)$$

sau încă :

$$W_c = m_o c^2 \left[\left(1 + \frac{B_o^2 e^2 r^2}{m_o^2 c^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad . \qquad (I.28.a)$$

BCUIAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b. Determinarea energiei particulelor β cu ajutorul unui spectrometru cu cîmp magnetic transversal, omogen

Particulele β emise de nucleele radioactive prezintă un spectru continuu de energie iar energia maximă a acestui spectru este caracteristică nucleului emiţător (figura I.11). Deci cunoaşterea energiei maxime serveşte la identificarea izotopului emiţător. Pentru trasarea spectrului energetic al particulelor β emise de $^{204}_{81}Tl$ (taliu) în laborator, se foloseşte un spectrometru cu cîmp magnetic omogen, transversal, cu focalizare la π radiani. Schema de principiu a acestui spectrometru este prezentată în figura I.12. El cuprinde o incintă închisă (D), din material nemagnetic, în care este delimitat un canal semicircular cu ajutorul unor diafgrame (O) relativ

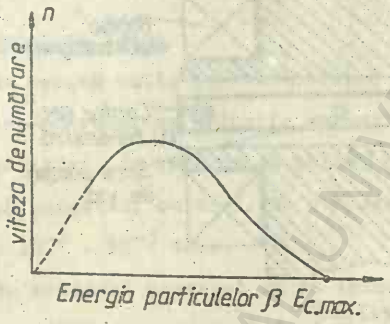


Fig.I.11

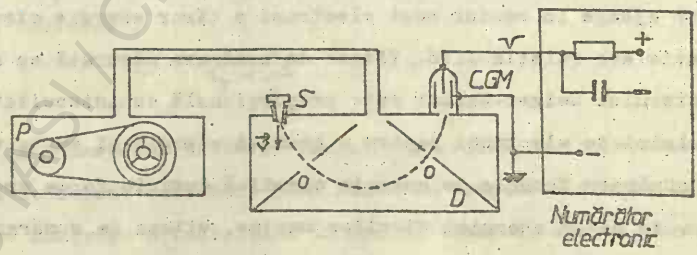


Fig.I.12

înguste. La un capăt al canalului este plasată sursa radioactivă (S) iar la celălalt capăt (la π radiani) este montat un contor Geiger-Müller (C.GM) cu fereastră subţire pentru detecţia electronilor. Incinta este conectată la o pompă de vid rotativă (P) şi este plasată între polii unui electromagnet cu ajutorul căruia se obţine cîmpul magnetic de inducţie B(Figura I.13). Este necesar ca electronii să se deplaseze în vid pentru a înlătura procesele de absorbţie şi difuzie în aer.

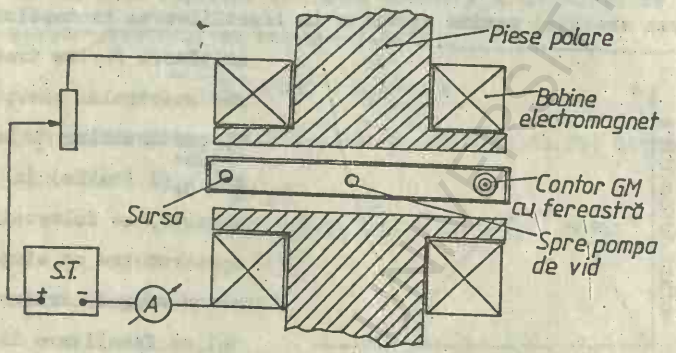


Fig.I.13

Variind inducţia B prin variaţia curentului continuu I, care circulă prin bobinele electromagnetului, pot fi dirijaţi, spre contor, prin canalul semicircular, pe rînd, toţi electronii din spectrul continuu β; pentru anumite valori, B_i, ale inducţiei vor ajunge la contor acei electroni a căror energie cinetică W_{ci} satisface relaţia I.28. Viteza de numărare măsurată cu ajutorul contorului Geiger-Müller este proporţională cu intensitatea fasciculului de electroni pentru o anumită energie şi curba vitezei de numărare funcţie de energia cinetică descrie forma spectrului β. In cazul energiei cinetice maxime, viteza de numărare scade la zero.

Aparate şi materiale necesare

- electromagnet
- cutia spectrometrului (R_0 = 0,1 m)
- sursă radioactivă de taliu 204
- contor Geiger-Müller cu fereastră frontală
- instalaţie de numărare
- reostate
- ampermetru
- fluxmetru cu bobină sondă sau teslametru
- cronometru

Modul de lucru

Se aşează cutia spectrometrului între polii electromagnetului, perpendicular pe inducţia magnetică, în zona de uniformitate a inducţiei. Se racordează cutia, printr-un furtun de vacuum, la o pompă rotativă, cu ulei, de vid preliminar şi se face un vacuum de 10^{-2} - 10^{-3} torr.

Se montează contorul GM cu fereastră deasupra fantei de ieşire a cutiei spectrometrului şi se conectează la instalaţia de numărare. Se aplică diferenţa de potenţial anod-catod necesară funcţionării contorului pe platoul curbei caracteristice.

Se determină fondul contorului, înregistrînd numărul de impulsuri N_f în timpul t_f şi se calculează viteza de numărare datorită fondului :

$$n_f = \frac{N_f}{t_f} .$$

Se conectează bobinele electromagnetului, prin reostate, la sursa de curent continuu. Dacă odată cu creşterea curentului, viteza de numărare a contorului începe să crească, sensul curentului este ales bine şi particulele β descriu traiectoria semicirculară în sensul dorit.

Se înregistrează, pentru fiecare valoare a curentului măsurat cu ampermetrul A, numărul de impulsuri N_i, înregistrate de ătorul electronic în intervale de timp t_i alese în așa fel încît să se înregistreze de fiecare dată, cu aproximație, același număr de impulsuri. La viteze mici de numărare se poate considera t_i=10 min. Simultan se fac măsurători de inducție cu ajutorul teslametrului.

Se calculează viteza de numărare adevărată :

$$n_i = \frac{N_i}{t_i} - n_f \ .$$

Se calculează energia particulelor β, pentru fiecare valoare a inducției B_i, cu ajutorul relației :

$$W_c = \sqrt{m_o^2 c^4 + B_i^2 R_o^2 e^2 c^2} - m_\phi c^2$$

și se reprezintă, grafic, funcția :

$$n_i = f(W_{ci}) \ .$$

Se determină, de pe curbă, energia cea mai probabilă (pentru n_{max}) și energia maximă (pentru $n_i = 0$).

Tabel de date

Nr crt	I(A)	B(T)	t_i(s)	N_i(imp)	$n_i = \left(\frac{N_i}{t_i} - n_f\right)$ imp/s	W_i(MeV)

Anexă : Stabilirea tensiunii de lucru a contorului Geiger-Müller

Viteza de numărare depinde atît de fluxul de particule nucleare care trec prin volumul util al contorului, cît și de diferența de potențial V_c dintre anod și catod. Curba de variație a vitezei de numărare se numește "curbă caracteristică" a contorului și indică calitățile contorului care lucrează în regim Geiger.

Porţiunea din curba caracteristică, în care viteza de numărare este constantă, se numeşte "platoul" Geiger-Müller şi este caracterizat prin diferenţa de potenţial la care începe, întinderea şi panta (fig.1 A.) Aceşti parametri depind într-o oarecare măsură de fluxul de particule care a trecut prin contor la trasarea curbei caracteristice.

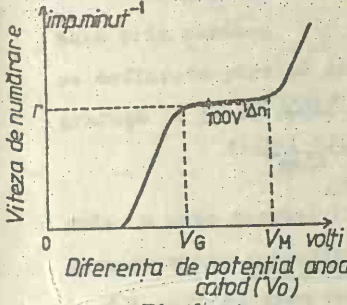


Fig.1 A

Se numeşte panta relativă P a platoului, exprimată în procente, raportul $\frac{\Delta n}{n}$ .100 pentru o variaţie de 100 volţi a diferenţei de potenţial anod-catod.

$$P = \frac{\Delta n}{n}.100\%$$

Toate măsurătorile cu contorul Geiger-Müller se fac în zona platoului, deoarece, în această zonă, alegerea diferenţei de potenţial anod-catod cît şi variaţiile ei influenţează cel mai puţin viteza de numărare. Punctul de funcţionare se alege în prima jumătate a platoului, la diferenţa de potenţial anod-catod mai mari cu 50-100 volţi decît începutul platoului. Nu este recomandabil să se aleagă punctul de funcţionare la începutul platoului, deoarece acesta se deplasează către diferenţe de potenţial mai mari pentru fluxuri de particule mai intense. De asemenea nu este recomandabil să se aleagă punctul de funcţionare în a doua parte a platoului, deoarece la diferenţe de potenţial mai mari, iau parte la descărcare mai mulţi ioni şi consumul de molecule poliatomice organice este mai mare, decît mai repede la uzarea contorului.

II. FOTONUL

5. Radiaţia termică. Determinarea constantei lui Planck din legile radiaţiei corpului negru

a. Radiaţia corpului negru. Legi

Corpurile calde emit o radiaţie electromagnetică numită radiaţie termică. Experienţa arată că radiaţia termică emisă de corpuri prezintă o distribuţie spectrală continuă, ce depinde de temperatura corpului. La temperaturi mici maximul acestei distribuţii este plasat în infraroşu mai îndepărtat iar pe măsură ce temperatura corpului creşte, maximul se deplasează spre lungimi de undă tot mai mici ajungînd ca, la temperaturi de ordinul cîtorva mii de grade, acesta să înainteze mult în domeniul vizibil.

Dacă într-o incintă vidată, bine izolată de mediul înconjurător, se introduc mai multe corpuri încălzite la diferite temperaturi, corpurile mai calde se răcesc iar cele mai reci se încălzesc astfel încît, după un oarecare timp, toate corpurile din incintă, inclusiv pereţii incintei, ajung la aceeaşi temperatură. Spunem că în incintă s-a stabilit un echilibru termic , stare în care puterea emisă de corpuri este egală cu puterea absorbită. Radiaţia dintr-o astfel de incintă poartă denumirea de radiaţie de echilibru.

Puterea absorbită sau emisă de corpuri la o temperatură dată depinde de natura acestora şi de domeniul de frecvenţă. Este deci important să se definească mărimile care caracterizează aceste

procese în intervalul ν şi $\nu + d\nu$, $d\nu$ fiind lărgimea intervalului de frecvenţă sau elementul de frecvenţă.

Proprietatea corpurilor de a emite radiaţii este caracterizată prin mărimea L_ν numită luminanţă spectrală energetică. Ea se defineşte pornind de la relaţia care dă puterea emisă de o suprafaţă S (A se vedea cursul de Fizică atomică).

$$\Phi_{emis} = \int_{\nu} \iint_{S\Omega} L_\nu \, d\nu \, dS \cos\theta \, d\Omega \qquad \text{II.1}$$

unde θ este unghiul între normala la suprafaţă şi direcţia după care se emite radiaţia. Din această relaţie rezultă că mărimea $L_\nu \, d\nu$ este puterea radiaţiei emisă de către unitatea de suprafaţă, normală la direcţia de propagare, în interiorul unghiului solid unitate, cu frecvenţa cuprinsă între ν şi $\nu + d\nu$.

Dacă asupra unui corp cade o radiaţie având puterea $(\Phi_\nu)_i$ (putere incidentă), doar o parte din această radiaţie, $(\Phi_\nu)_a$, este absorbită de corp; cealaltă parte este, fie reflectată, (reemisă sub formă de radiaţie secundară), fie transmisă. Mărimea

$$\frac{(\Phi_\nu)_a \, d\nu}{(\Phi_\nu)_i \, d\nu} = \frac{(\Phi_\nu)_a}{(\Phi_\nu)_i} = A_\nu \qquad \text{II.2}$$

se numeşte factor de absorbţie spectral şi caracterizează corpurile din punct de vedere al absorbţiei, indicând fracţiunea care este absorbită din puterea radiaţiei cu frecvenţa ν, ce cade asupra lor. Factorul de absorbţie spectral A_ν este un număr subunitar şi numai în cazul ideal, cazul corpului negru, $A_\nu = 1$. Definim deci corpul negru ca fiind un corp care absoarbe toată radiaţia ce cade pe el şi în acelaşi timp îndeplineşte şi condiţia că puterea emisă de corpul respectiv este egală cu puterea absorbită.

Pentru a studia, experimental, distribuţia spectrală a radiaţiei termice şi pentru a stabili legile care se desprind din această distribuţie, trebuie să folosim un corp negru sau o radiaţie

de echilibru. In acest caz incinta în care se obţine radiaţia de echilibru trebuie să fie prevăzută cu un orificiu foarte mic prin care, un fascicul îngust de radiaţie să părăsească această incintă fără să fie perturbată starea de echilibru.

Fasciculul care iese prin orificiu, colimat cu un sistem de lentile şi diafragme, este trecut printr-un monocromator sau mai multe filtre, apoi dirijat pe un detector (termoelement). Tensiunea electromotoare măsurată la bornele termoelementului este funcţie de lungimea de undă λ , temperatură şi de domeniul spectral $d\lambda$ caracteristic instalaţiei de măsură. Deci

$$e_\lambda = f(T, \lambda, d\lambda) \text{ sau } \qquad e_\lambda = k\, I(\lambda, T)\, d\lambda \qquad \text{II.3}$$

unde $I(\lambda,T)$ este intensitatea spectrală de radiaţie. Această mărime o definim cu ajutorul relaţiei care dă puterea incidentă pe suprafaţa S a orificiului incintei, deci puterea radiaţiei transportată prin această suprafaţă :

$$\phi_{inc} = \int_\lambda \iint_S \iint_\Omega I_\lambda \, d\lambda \, dS \cos\Theta \, d\Omega \quad . \qquad \text{II.4}$$

Rezultă că $I_\lambda \, d\lambda$ este o mărime numeric egală cu puterea radiaţiei transportată prin unitatea de suprafaţă, normală la direcţia de propagare, în unghiul solid unitate, cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul λ şi $\lambda + d\lambda$.

Radiaţia de echilibru din incintă se caracterizează prin mărimea ρ_λ numită densitate spectrală de energie a radiaţiei care nu depinde de natura suprafeţei emiţătoare ci numai de temperatura absolută a incintei şi de frecvenţa radiaţiei. Densitatea spectrală se defineşte prin relaţia :

BCU INSTITUTUL CENTRAL UNIVERSITAR LIBRARY

$$u = \int_{\lambda} \rho_{\lambda} \, d\lambda = \int_{\nu} \rho_{\nu} \, d\nu \qquad \text{II.5}$$

unde u este densitatea volumică a energiei radiaţiei din incintă. Deci $\rho_{\nu} \, d\nu$ este energia radiaţiei din unitatea de volum cu frecvenţa cuprinsă în intervalul ν şi $\nu + d\nu$.

Din relaţiile II.1, II.2, şi II.4 şi ţinînd seama că în cazul radiaţiei de echilibru puterea emisă este egală cu puterea absorbită, se obţine relaţia :

$$\frac{L_{\nu}}{A_{\nu}} = I_{\nu} \qquad \text{II.6}$$

care exprimă legea lui Kirchhoff.

Pentru corpul negru, pentru care $A_{\nu} = 1$, rezultă

$$L_{\nu,n} = I_{\nu} = f(\nu, T) \; . \qquad \text{II.7}$$

Cunoaşterea funcţiei $L_{\nu,n} = f(\nu, T)$ în cazul corpului negru este importantă deoarece, cu ajutorul ei, se poate afla distribuţia spectrală a energiei radiaţiei emise într-o secundă de un alt corp, dacă se determină, în prealabil, puterea de absorbţie a acestuia.

Puterea radiaţiei transportată prin suprafaţa S a orificiului incintei, de exemplu, o putem exprima ca fiind puterea radiaţiei conţinută într-un cilindru imaginar care are înălţimea numeric egală cu c(frontul radiaţiei care a trecut prin suprafaţa respectivă s-a deplasat, într-o secundă, pe o distanţă numeric egală cu viteza luminii) şi baza egală cu aria acestei suprafeţe:

$$(\Phi_{\nu})_{inc} = \int_{\nu} \int_{V} \rho_{\nu} \, d\nu \, d(S \cos \Theta \, . \, c) \; . \qquad \text{II.8}$$

Din relaţiile II.4 şi II.8 obţinem :

$$4\pi I_\nu = c\,\rho_\nu \qquad \text{II.9.a}$$

de unde

$$\rho_\nu = \frac{4\pi}{c} \cdot I_\nu \qquad \text{II.9}$$

In anul 1901, Planck, cercetînd emisia corpului negru, propune o formulă empirică pentru intensitatea spectrală de radiaţie, de forma:

$$I_\lambda = L_{\lambda,n} = C_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{kT}} - 1} \qquad \text{II.10}$$

Ea înglobează formulele date de Wien şi Rayleigh-Jeans [*]. Ulterior această formulă este demonstrată de Planck care foloseşte o ipoteză în contradicţie radicală cu concepţia fizicii clasice. El admite că fiecare oscilator armonic din incinta la echilibru termodinamic emite radiaţie monocromatică de energie ε_i, aceasta fiind un multiplu întreg al cantităţii de energie ε_o. Deci energia oscilatorilor poate fi egală cu $\varepsilon_o, 2\varepsilon_o, \ldots, i\varepsilon_o$, iar prin emisie şi absorbţie, oscilatorii suferă tranziţii între două astfe de stări. Planck propune, deci, ipoteza că energia este emisă de u oscilator armonic cu frecvenţa ν, discontinuu, prin cantităţi bin definite, ε_i, numite cuante. Spectrul continuu, care se obţine exp rimental pentru radiaţia corpului negru, este dat de suprapunerea radiaţiei emise, cuantificat, de toţi oscilatorii.

Planck găseşte, pentru densitatea spectrală de energie a radiaţiei, expresia:

---

[*] M.Ţibu - Fizica atomului şi moleculei, p.I-a - Curs multiplicat, Iaşi, 1985

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \qquad \text{II.11}$$

care trebuie să satisfacă legea termodinamică a lui Wien

$$\rho_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

de unde rezultă că $\varepsilon_i = h\nu$. De aici, folosind relaţia $I_\nu = \frac{c}{4\pi}\rho_\nu$, rezultă că luminanţa spectrală energetică a corpului negru, în cazul radiaţiei nepolarizate, este

$$L_{\nu,n} = I_\nu = 2\frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad \text{II.12}$$

Dacă avem în vedere că :

$$L_\nu d\nu = L_\lambda d\lambda \quad \text{şi} \quad |d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

rezultă

$$L_{\lambda,n} = I_\lambda = 2hc^2\lambda^{-5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1} \qquad \text{II.12.a}$$

In figura II.1 sînt prezentate cîteva curbe de distribuţie a luminanţei energetice a corpului negru, pentru diferite temperaturi. Aceste curbe prezintă un maxim, lungimea de undă corespunzătoare acestui maxim, λ_{max}, depinzînd de temperatură. Wien stabileşte că lungimea de undă λ_{max} şi temperatura absolută, T, pentru care s-a obţinut distribuţia spectrală, satisfac relaţia :

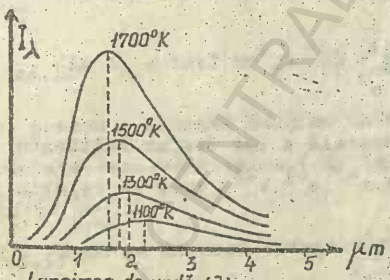


Fig.II.1

$$\lambda_{max} \cdot T = B \qquad \text{II.13}$$

Expresia constantei B se găseşte rezolvînd ecuaţia :

BCUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\partial L_\lambda}{\partial \lambda} = 0 \qquad \text{II.14}$$

unde, pentru L_λ , folosim funcţia lui Planck. Rezolvînd această ecuaţie, se obţine :

$$\lambda_{max} \cdot T = \frac{h\,c}{4{,}965\,.\,k} = B \qquad \text{II.13.a}$$

de unde rezultă

$$B = \frac{h\,c}{4{,}9651.\,k} = 0{,}288.10^{-2}\ m.K \ .$$

Puterea totală a radiaţiei nepolarizate, emisă de unitatea de suprafaţă a corpului negru, numită emitanţă energetică , se obţine din relaţia :

$$M = \pi \int_0^\infty L_\lambda \, d\lambda \qquad \text{II.15}$$

(coeficientul π rezultă în urma integrării în raport cu unghiul solid şi ţinînd seama de legea a doua a lui Lambert) de unde, prin integrare :

$$M = \frac{2\pi^5 k^4}{15\,h^3 c^2} T^4 \qquad \text{II.16}$$

care, comparată cu lega experimentală a lui Stefan-Boltzmann $M = \sigma T^4$ (unde $\sigma = 5{,}67.10^{-8}\ J.m^{-2}.s^{-1}.k^{-4}$) duce la relaţia :

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15\,h^3 c^2} \ . \qquad \text{II.16.a}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b. Determinarea constantei lui Planck din legile corpului negru şi verificarea legii lui Stefan-Boltzmann

Dacă în formula lui Planck se neglijează termenul al doilea de la numitor şi acest lucru este posibil cînd produsul λT este mult mai mic decît unitatea, se obţine :

$$I_\lambda = L_{\lambda,n} = 2\,hc^2\lambda^{-5}\,\exp.\left(-\frac{hc}{k\lambda T}\right) \qquad \text{II.17}$$

unde $k = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$. Pentru $T < 3000\ K$ şi $\lambda < 10^{-6}\ m$, cazul experienţelor din laborator, se obţine $\exp.\frac{hc}{k\lambda T} > 140$, deci unitatea de la numitor se poate neglija.

Pentru determinarea constantei lui Planck şi verificarea legii lui Stefan-Boltzmann, în laborator, se foloseşte o metodă relativă de măsură a intensităţii spectrale şi a emitanţei energetice. Logaritmînd relaţia II.17 se obţine :

$$\ln I_\lambda = \ln(2\,hc^2\lambda^{-5}) - \frac{hc}{k\lambda}\cdot\frac{1}{T} \qquad \text{II.18}$$

care, pentru o anumită lungime de undă λ_o, se reprezintă, în coordonate semilogaritmice ($\frac{1}{T}$, $\ln I_\lambda$), printr-o dreaptă cu panta $(-\frac{hc}{k\lambda_o})$.

Dacă se măsoară intensitatea spectrală relativă, pentru două temperaturi diferite T_i şi T_j, la aceeaşi lungime de undă λ_o, se observă că :

$$\ln \frac{(I_{\lambda_o})_i}{(I_{\lambda_o})_j} = \frac{hc}{k\lambda_o}\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i}\right) \qquad \text{II.19}$$

de unde

$$h = \frac{k\lambda_o}{c} T_i T_j \frac{\ln \frac{(I_{\lambda_o})_i}{(I_{\lambda_o})_i}}{T_i - T_j} \quad . \qquad \text{II.20}$$

Dacă asupra pilei termoelectrice, care este un detector integral, cade un fascicul de radiaţie emis de un corp negru, tensiunea electromotoare (e_i) dată de pilă, pentru o anumită temperatură T_i, va fi proporţională cu puterea radiaţiei deci cu **emitanţa energetică**:

$$e_i \sim M_{T_i} \quad . \qquad \text{II.21}$$

In cazul în care între corpul negru şi detector se interpune un filtru care lasă să treacă radiaţia cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul λ_o şi $\lambda_o - d\lambda$, tensiunea electromotoare dată de pilă $(e_\lambda)_i$, pentru o anumită temperatură T_i, este proporţională cu puterea radiaţiei emisă în acest domeniu al lungimilor de undă, deci cu $I_\lambda d\lambda$:

$$(e_{\lambda_o})_i \sim I_\lambda \, d\lambda \quad . \qquad \text{II.22}$$

Acelaşi lucru se întîmplă cînd se foloseşte un detector selectiv cum este celula fotovoltaică. In acest caz, lungimea de undă a radiaţiei care trece prin filtru, trebuie să fie cuprinsă în domeniul de sensibilitate spectrală a celulei fotovoltaice.
Din (II.21) şi (II.22) rezultă :

$$\frac{M_{T_i}}{M_{T_j}} = \frac{e_i}{e_j} \qquad \text{II.23}$$

şi

$$\frac{(I_{\lambda_o})_i}{(I_{\lambda_o})_j} = \frac{(e_{\lambda_o})_i}{(e_{\lambda_o})_j} \qquad \text{II.24}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schema experienţei este arătată în fig.II.2. Corpul negru (aproximativ)este realizat cu un cuptor electric încălzit în intervalul de temperatură de 600°- 1000° C, alimentat de la reţeaua de 220 V c.a cu ajutorul unui transformator reglabil ATR.

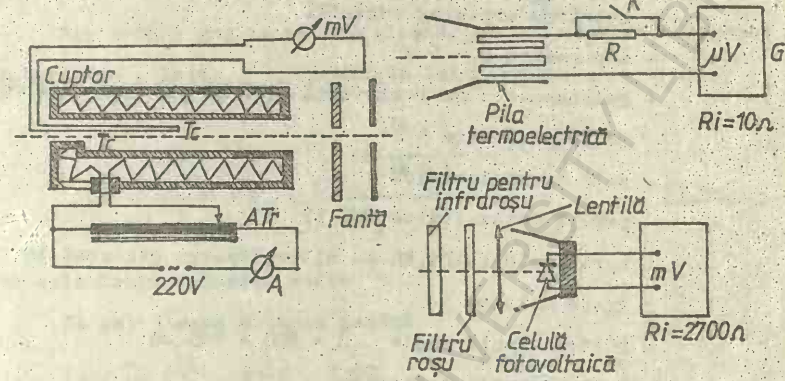


Fig.II.2

Temperatura cuptorului se măsoară cu un termocuplu (T_c) Pt -Pt,Rh conectat la un milivoltmetru etalonat în grade Celsius. Fasciculul de radiaţie iese printr-un capăt al cuptorului şi cade pe un detector.

Pentru măsurarea emitanţei energetice relative, se foloseşte ca detector o pilă termoelectrică formată din mai multe termocupluri bismut-stibiu, cu una din suduri (caldă) îndreptată spre cuptor, iar cealaltă, îndreptată în sens opus. Sudurile sînt acoperite cu negru de fum. Tensiunea electromotoare se măsoară cu ajutorul unui microvoltmetru.

In cazul cînd se măsoară intensitatea spectrală relativă a radiaţiei, fasciculul de radiaţie este trimis printr-un filtru compus şi focalizat cu o lentilă pe o celulă fotovoltaică ROL 11 cu domeniul de sensibilitate spectrală 850 - 750 nm. Filtrul este compus din două filtre, unul care absoarbe radiaţia infraroşie, constituit dintr-o soluţie de azotit de sodiu în apă şi un

filtru care lasă să treacă lumina roşie în domeniul 800 - 700 nm.

Aparate şi materiale necesare

- cuptor electric orizontal
- autotrasformtator reglabil
- ampermetru 0 - 5 A
- galvanometru cu rezistenţă mică şi galvanometru cu rezistenţă mare
- pilă termoelectrică
- celulă fotovoltaică ROL 11
- termocuplu Pt-Pt,Rh cu milivoltmetru etalonat în grade Celsius
- filtru sticlă roşie λ = 800 - 700 nm
- filtru pentru infraroşu
- fante circulare şi ecran obturator
- lentilă convergentă

Modul de lucru

Se realizează montajul din fig.II.2 şi se încălzeşte cuptorul electric (curent maxim 3 A) pînă se obţin temperaturile de echilibru în domeniul 600°- 1000° C, la intervale de 50° C.

Se conectează pila termoelectrică şi se orientează sudura caldă astfel încît să cadă pe ea radiaţia emisă de cuptor.

Se înlătură ecranul obturator pentru fiecare temperatură de echilibru şi se măsoară deviaţia microvoltmetrului.

Se schimbă pila termoelectrică cu celula fotovoltaică şi se fixează filtrele şi lentila în faţa celulei astfel ca lumina roşie să fie focalizată pe celulă.

Se măsoară deviaţia microvoltmetrului pentru aceleaşi temperaturi de echilibru. După fiecare citire se interpune obturatorul.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se trasează graficele

$$\ln(e_\lambda)_i = f(\frac{1}{T_i}) \qquad \text{II.25}$$

şi

$$(e_i) = f(T_i) \qquad \text{II.26}$$

Din primul grafic se calculează, pentru cîte două perechi de valori $(\frac{1}{T_i}, \ln(e_\lambda)_i)$, constanta lui Planck

$$h = \frac{k\lambda_o}{c} \cdot T_i \cdot T_j \cdot \frac{\ln \frac{(e_\lambda)_i}{(e_\lambda)_j}}{T_i - T_j} \qquad \text{II.20.a}$$

şi se calculează valoarea medie $\bar{h}$.

Se calculează eroarea maximă

$$\delta h = \bar{h}\left(\frac{\delta\lambda}{\lambda_o} + \frac{2\delta T}{T} + \frac{2\delta T}{|T_i - T_j|} + \frac{2\delta e_\lambda}{e_{\lambda_i} \cdot \ln \frac{(e_\lambda)_i}{(e_\lambda)_j}}\right)$$

Din graficul al doilea se verifică legea lui Stefan-Boltzmann :

$$e_i \sim M_T \sim T^4$$

Tabel de date

Nr. crt	T(K)	e_λ (div)	ln e_λ	$\frac{1}{T}(K^{-1})$	e(div)
1					
2					
3					
.					
.					
.					
8					

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. Studiul legilor efectului fotoelectric extern. Determinarea constantei lui Planck prin metoda cîmpului întîrzietor

a. Efectul fotoelectric extern. Legi

Efectul fotoelectric extern a fost descoperit de Hertz în anul 1888 şi constă în eliberarea de electroni de către o substanţă iradiată cu lumină. Natura particulelor emise în cazul efectului fotoelectric s-a determinat cu ajutorul experienţelor de deviaţie în cîmpuri electrice şi magnetice, de către Lenard şi A.F.Ioffe, iar legile acestui efect au fost stabilite experimental cu ajutorul unei instalaţii schiţate în figura II.3.

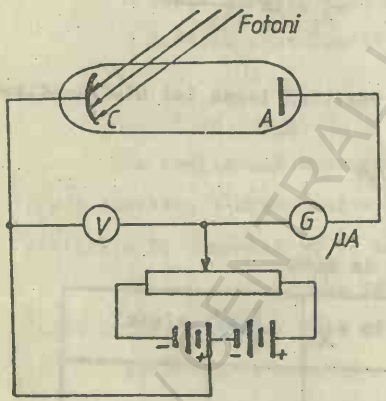


Fig.II.3

Intr-un tub de sticlă vidat sînt montaţi, un catod C şi un anod A. Catodul este confecţionat, de obicei, dintr-un metal alcalin, sub forma unui strat foarte subţire depus pe peretele tubului de sticlă. Un astfel de tub poartă numele de celulă fotoelectrică. Intre cei doi electrozi se aplică o diferenţă de potenţial variabilă, cu ajutorul unui sistem potenţiometric, iar catodul se iluminează cu un flux de lumină, constant.

Experienţa arată că între începutul iradierii şi emisia electronilor nu există o întîrziere măsurabilă. Această întîrziere este mai mică de 10^{-9} s. Deci efectul fotoelectric este instantaneu.

Cînd se iradiază fotocatodul cu lumină monocromatică, pentru flux constant de lumină, curentul electric, măsurat cu microampermetrul (μA), creşte cu creşterea diferenţei de potenţial măsurată cu voltmetrul (V) şi ajunge la o valoare constantă, adică atinge o saturaţie. La saturaţie, numărul de electroni care ajung la anod este constant chiar dacă diferenţa de potenţial continuă să crească. Experimental se constată că intensitatea curentului la saturaţie este proporţională cu fluxul luminos. Dacă fotocatodul unei celule se iradiază cu lumină monocromatică, cu diferite fluxuri, se obţine o familie de curbe asemănătoare celor prezentate în figura II.4

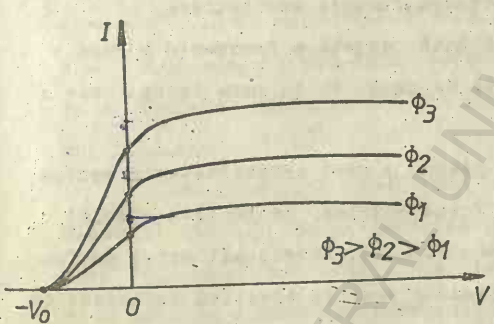


Fig.II.4

Cînd diferenţa de potenţial anod-catod este zero, prin celulă circulă totuşi un curent electric (indicat de microampermetru), numit curent de zero, avînd însă o intensitate foarte mică. Pentru o anumită diferenţă de potenţial anod-catod negativă ($-V_0$), numită diferenţă de potenţial de stopare, intensitatea curentului electric se anulează, indiferent de fluxul luminos. Iradiind catodul cu lumină monocromatică, cu diferite lungimi de undă dar avînd acelaşi flux, se observă că diferenţa de potenţial de stopare ($-V_0$) este funcţie liniară, crescătoare, de frecvenţa luminii incidente. (Figura II.5) . Produsul e V_0 este măsura energiei cinetice maxime a electronilor emişi.

In rezumat, experienţa stabileşte că :

1. Emisia de fotoelectroni este practic instantanee.

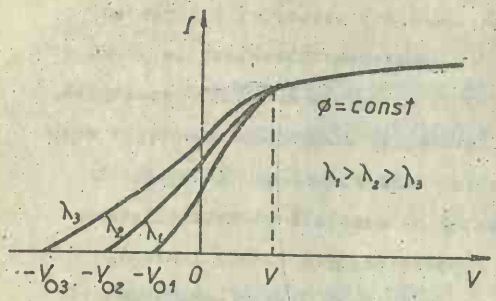


Fig.II.5

2. Intensitatea curentului fotoelectric de saturaţie, pentru o lungime de undă dată, este proporţională cu intensitatea luminii excitatoare.

3. Viteza maximă a fotoelectronilor emişi, deci energia maximă măsurată prin produsul e V_0, este independentă de intensitatea luminii. Ea este funcţie numai de frecvenţa luminii excitatoare.

4. Pentru o substanţă dată, există o frecvenţă minimă a luminii excitatoare (frecvenţă de prag) de la care începe emisia fotoelectrică.

In scopuri practice, pentru a mări intensitatea curentului care circulă prin celula fotoelectrică, în incinta celulei se introduce un gaz la presiune scăzută. Electronii emişi de fotocatod, fiind accelerați, posedă o energie cinetică suficient de mare pentru ca să producă ionizarea gazului. Ca urmare, intensitatea curentului prezintă o creştere accentuată cu creşterea diferenţei de potenţial anod-catod şi o mică zonă de saturaţie (fig. II.6).

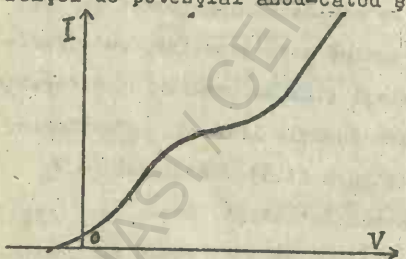


Fig.II.6

Intensitatea curentului de saturaţie depinde şi de natura fotocatodului. In procesul de interacţiune foton-electron fiecare electron este emis în urma absorbţiei unui singur foton dar nu fiecare foton incident provoacă emisia unui electron. Randamentul fotoelectric depinde de natura fotocatodului

şi, pentru un fotocatod dat, aceasta depinde de lungimea de undă a luminii incidente.

Interpretarea legilor efectului fotoelectric a fost dată de A.Einstein, pe baza teoriei cuantelor a lui Planck, introducînd ipoteza suplimentară conform căreia lumina este formată din particule numite fotoni sau cuante de lumină, energia unui foton fiind $h\nu$ (cuanta de energie). El consideră că fotonii din fasciculul incident, cu energia $h\nu$, interacţionează cu electronii substanţei iradiate şi cedează, acestora, energia. O parte din energia fotonului, (W_s), se consumă pentru scoaterea electronului din substanţa iradiată, de la diferite adîncimi, iar partea care rămîne este preluată de către electronul emis sub formă de energie cinetică. Dacă energia fotonului incident este mai mică decît lucrul de scoatere al electronului din metal, efectul fotoelectric nu se mai produce.

Vom considera cazul cînd iradierea se face cu lumină din domeniul vizibil sau ultraviolet iar substanţa iradiată este o suprafaţă metalică. Deoarece energia fotonilor din domeniile amintite este de cîţiva electron-volţi, interacţiunea cea mai probabilă este aceea între fotoni şi electronii colectivi din metal (nelocalizaţi în atomi). In aceste condiţii, bilanţul energetic al procesului de interacţiune foton incident-electron, se poate exprima prin relaţia lui Einstein :

$$h\nu = W_s + W_{cin} \quad . \qquad \text{II.27}$$

Pentru fotoelectronii extraşi chiar de la suprafaţa metalului, relaţia II.27 devine :

$$h\nu = W_{ex} + W_{c,max} \qquad \text{II.28}$$

sau

$$h\nu = W_{ex} + \frac{1}{2} m_o v_{max}^2 \quad . \qquad \text{II.28.a}$$

W_{ex} este energia necesară scoaterii electronilor chiar de la suprafaţa catodului şi poartă denumirea de lucru de extracţie, aceasta fiind o caracteristică a catodului. Mărimea lui determină energia minimă a fotonului incident pentru care are loc efectul fotoelectric.

Unii fotoelectroni, în momentul emisiei, posedă energie cinetică suficient de mare încît reuşesc să ajungă la anod fără ca să fie acceleraţi. Aceşti electroni determină curentul de zero.

Scăderea lentă la zero a acestui curent, arată că electronii care părăsesc metalul au viteze diferite (ca direcţie şi mărime) chiar dacă catodul este iradiat cu lumină monocromatică.

Pentru a micşora acest curent se aplică un potenţial de frînare între anod şi catod (numit şi potenţial intîrzietor). In drum spre anod, electronii sînt frînaţi şi în cazul limită al anulării curentului, pierd întreaga energie pe seama creşterii energiei potenţiale a cîmpului întîrzietor aplicat chiar şi electronii cu energie maximă. Rezultă :

$$e V_o = \frac{m_o v^2_{max}}{2} \qquad \text{II.29}$$

Pentru fotoni de diferite lungimi de undă, vom găsi diferite valori ale cîmpului întîrzietor care satisfac ecuaţia lui Einstein:

$$h\nu_i = W_{ex} + e V_{oi} \qquad \text{II.30}$$

Se vede că între potenţialul întîrzietor şi frecvenţa luminii excitatoare există o relaţie liniară; dreapta $V_{oi} = f(\nu_i)$ are panta egală cu h/e şi taie axa absciselor în punctul $\nu_o = W_{ex}/h$ (fig.II.7) ; ν_o este frecvenţa de prag care depinde de metalul din care este confecţionat catodul.

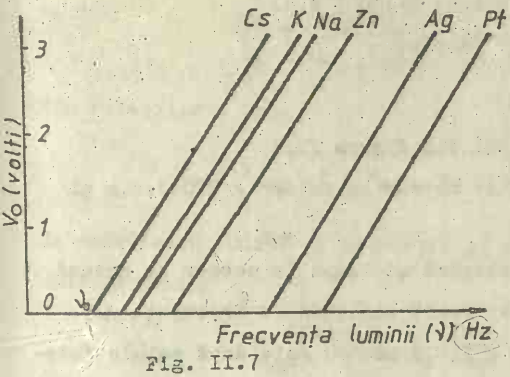


Fig. II.7

Din relaţia II.30 putem calcula constanta lui Planck. Determinînd mai multe perechi de valori (ν_1, V_{o1}); (ν_2, V_{o2}); (ν_3, V_{o3});..(ν_i, V_{oi}) obţinem :

$$h\nu_i = W_{ex} + e\,V_{oi}$$

$$h\nu_j = W_{ex} + e\,V_{oj} \quad .$$

Scădem cele două relaţii, membru cu membru şi obţinem, pentru constanta lui Planck, următoarea expresie :

$$h = \frac{e}{c} \cdot \frac{V_{oi} - V_{oj}}{\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_j}} \quad . \qquad \text{II.31}$$

b. Trasarea caracteristicii volt-amperice pentru celula cu vid şi cu gaz. Determinarea constantei lui Planck prin metoda cîmpului întîrzietor

Pentru rezolvarea problemelor propuse, sînt necesare următoarele aparate şi materiale. :

- două celule fotoelectrice sensibile ($\approx 200\,\mu A/\ell m$); una cu vid şi alta cu gaz
- lampă de mercur şi filtre corespunzătoare (λ = 546,0 nm- verde; λ = 435,8 nm - indigo; λ=366,0 nm- ultraviolet)
- galvanometru sensibil (10^{-10} A/mm/m)
- microampermetru (0 - 100 μA)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- voltmetre (0 - 3 V c.c; 0-100 V c.c)
- sursă reglabilă de tensiune

Modul de lucru

Se realizează montajul din figura II.3

Se conectează lampa de mercur la priza de 220 V.c.a şi se lasă să intre în regim.

Intre celula fotoelectrică şi lampa de mercur se aşează, pe rînd, filtre care lasă să treacă radiaţia cu frecvenţa ν_i şi se trasează graficul $I_i = f(V_i)$ pentru cele două celule fotoelectrice folosind două filtre şi diferenţe de potenţial anod-catod pozitive.

Se aplică, între anod şi catod o diferenţă de potenţial de frînare şi se comută galvanometrul pe o scară sensibilă. Se măsoară curentul fotoelectric pentru ambele celule variind tensiunea catod-anod în trepte de 0,1 volţi, în domeniul 0-2 V. Pentru fiecare celulă se folosesc cele trei filtre şi se trasează graficele $I_i = f(V_i)$ care vor avea forma indicată în fig.II.8.

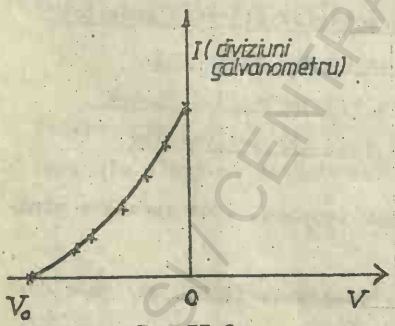


Fig.II.8

Din graficele obţinute se determină, prin extrapolare liniară, potenţialul intîrzietor (V_{oi}) pentru care $I_i \longrightarrow 0$. Se trasează dreapta $V_{oi} = f(\nu_i)$. Folosind cele trei valori (ν_i, V_{oi}), se calculează constanta lui Planck cu ajutorul relaţiei :

$$h = \frac{e}{c} \cdot \frac{V_{oi} - V_{oj}}{\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_j}}$$

precum şi eroarea maximă,

$$\frac{\delta h}{h} = \frac{2\delta V}{V_{oi} - V_{oj}} + \frac{2\delta\lambda}{|\lambda_i - \lambda_j|} \quad .$$

Din relaţiile :

$$h\nu_i = W_{ex.} + e\,V_{oi} \quad \text{şi} \quad \nu_o = \frac{W_{ex.}}{h}$$

se calculează lucrul de extracţie şi frecvenţa de prag precum şi erorile maxime :

$$\delta W_{ex} = \bar{W}_{ex.} \left[\frac{\delta h}{h} + \frac{\delta\lambda_i}{\lambda_i} + \frac{\delta V_{oi}}{V_{oi}}\right]$$

$$\delta\nu_o = \bar{\nu}_o \left[\frac{\delta V_{oi}}{V_{oi}} + \frac{\delta h}{h} + \frac{\delta\lambda_i}{\lambda_i}\right] \quad .$$

(7) Determinarea energiei fotonilor γ din energia de recul a electronilor Compton

a. Noţiuni privind efectul Compton

La trecerea unui fascicul de radiaţii X sau γ printr-o substanţă, are loc o atenuare a acestui fascicul prin trei procese mai importante : absorbţie cu emisie de electroni (efect fotoelectric), difuzie Compton şi formare de perechi electron-pozitron. Secţiunea eficace a acestor trei procese depinde de energia fotonilor. La energii mai mici, pînă la aproximativ 1,022 MeV, au loc doar primele două procese, secţiunea eficace a acestora scăzînd cu creşterea energiei. La energii mai mari ca 1,022 MeV, apare şi fenomenul de formare de perechi iar secţiunea eficace a acestui

proces creşte cu creşterea energiei fotonilor.

Efectul Compton sau difuzia Compton este un proces de difuzie în care radiaţia difuzată are o lungime de undă mai mare decît radiaţia incidentă. Ca şi efectul fotoelectric, efectul Compton constituie o dovadă a caracterului corpuscular al radiaţiei electromagnetice deoarece explicarea lui este posibilă numai dacă se admite ipoteza cuantelor (cuanta de energie şi fotonul). Acest proces de difuzie a fost observat pentru prima dată de A.Compton (1923) şi a fost interpretat ca o "ciocnire" între fotonul incident şi electronii slab legaţi din substanţa difuzantă (electroni a căror energie de legătură în atom este neglijabilă faţă de energia fotonilor incidenţi). In urma ciocnirii, electronul primeşte impulsul mv şi este difuzat sub un unghi θ faţă de direcţia de mişcare a fotonului incident, de energie $h\nu_0$. Fotonul difuzat sub unghiul φ (Figura II.9) are energia $h\nu < h\nu_0$. Dacă considerăm că înainte de ciocnire electronul este în repaus (se mişcă cu viteză neglijabilă faţă de viteza luminii), legile de conservare se scriu sub forma :

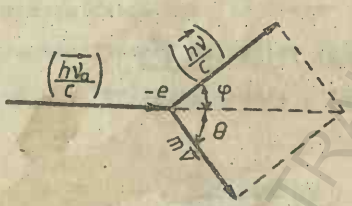


Fig.II.9

$$h\nu_0 + m_0 c^2 = h\nu + m c^2 \qquad \text{II.32}$$

$$\left(\frac{\overrightarrow{h\nu_0}}{c}\right) = m\vec{v} + \left(\frac{\overrightarrow{h\nu}}{c}\right) \qquad \text{II.33}$$

Folosind aceste legi de conservare, se găseşte următoarea relaţie între energia cinetică a electronului difuzat (W_c) şi energia fotonului incident :

$$\frac{W_c}{h\nu_0} = \frac{2\alpha \sin^2 \varphi/2}{1+2\alpha \sin^2 \varphi/2} \qquad \text{II.34}$$

unde

$$\alpha = \frac{h\nu_0}{m_0 c^2} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \qquad \text{II.35}$$

Se găseşte, de asemenea, o relaţie între unghiurile de difuzie θ şi φ :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\operatorname{ctg}\varphi/2}{1+\alpha} \qquad \text{II.36}$$

Pentru $\varphi = 180^0$ ($\theta = 0$) energia de recul a electronului este maximă dar mai mică decît energia fotonului incident $h\nu_0 = W_\gamma$:

$$\frac{W_{e,max}}{W_\gamma} = \frac{2\frac{W_\gamma}{m_0 c^2}}{1+2\frac{W_\gamma}{m_0 c^2}} < 1 \qquad \text{II.37}$$

Scriem ecuaţia II.37 sub altă formă:

$$W_\gamma^2 - W_{e,max}\cdot W_\gamma - W_{e,max}\frac{m_0 c^2}{2} = 0 \qquad \text{II.38}$$

şi rezolvînd această ecuaţie, se obţine:

$$W_\gamma = \frac{W_{e,max} + \sqrt{W_{e,max}(W_{e,max}+2m_0 c^2)}}{2} \qquad \text{II.39}$$

Spectrul energetic al electronilor de recul este continuu şi intensitatea prezintă un maxim în vecinătatea energiei maxime (Fig. II.10)

Determinarea energiei fotonilor γ se reduce la măsurarea energiei maxime a electronilor de recul, electroni care se mişcă în direcţia fotonilor incidenţi.

Aceasta se realizează folosind o instalaţie cu doi con-

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

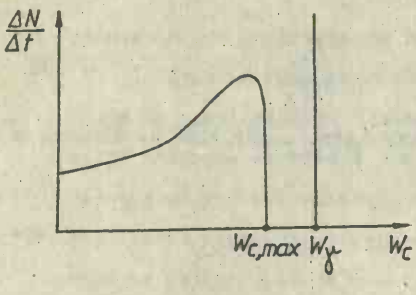


Fig.II.10

tori Geiger-Müller pentru radiaţii β (fig. II.11) aşezaţi într-un plan ce conţine şi sursa punctuală de radiaţii γ, contorii fiind conectaţi la o instalaţie electronică care numără în

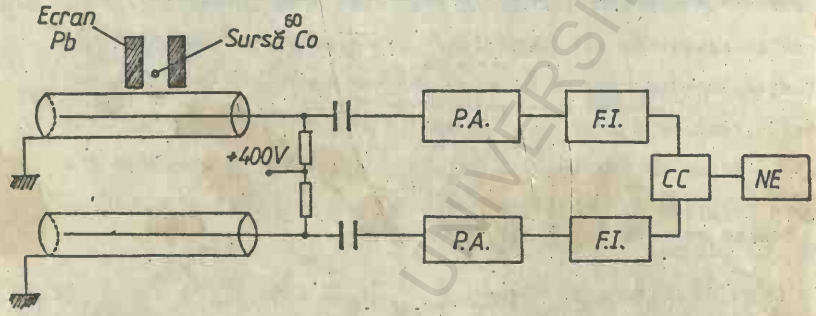


Fig. II. 11

coincidenţă. Ca sursă radioactivă se foloseşte ^{60}Co. Nucleul de cobalt 60 se dezintegrează şi trece în nichel 60 excitat care după ce emite doi fotoni γ, trece în ^{60}Ni stabil (fig. II.12).

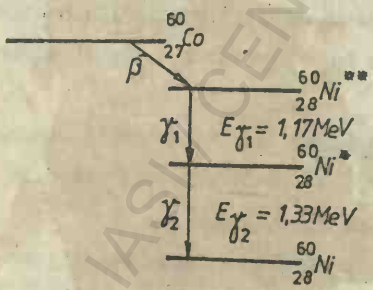


Fig. II.12

Fotonii γ ciocnesc peretele primului contor, în care apar electroni de recul. Cei care sînt emişi înainte traversează cei doi contori provocînd, în fiecare, cîte un impuls care coincid în timp. Impulsurile sînt amplificate

(PA), formate ca impulsuri dreptunghiulare (F.I) apoi introduse într-un circuit de coincidenţă (C.C) care dă un impuls numai cînd cele două impulsuri de la intrare coincid. Acestea sînt apoi numărate de numărătorul electronic. Impulsurile care nu sînt în coincidenţă, nu sînt numărate (Fig. II.13)

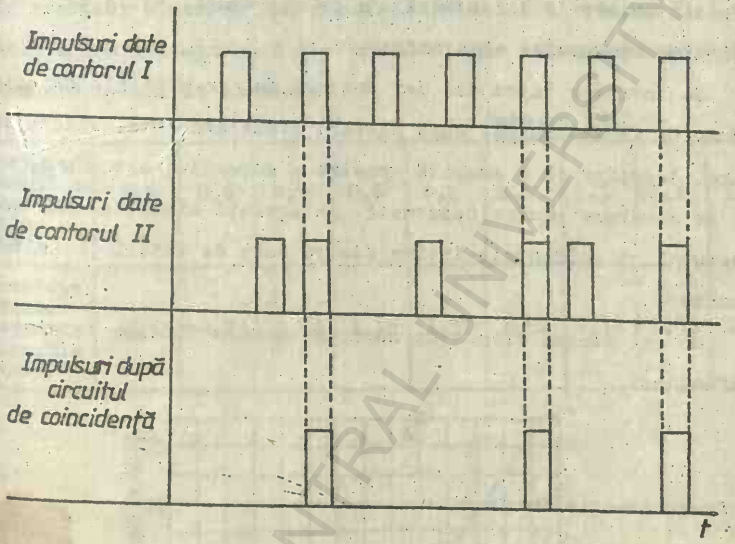


Fig. II.13

Pentru măsurarea energiei electronilor de recul se foloseşte metoda atenuării totale în aluminiu. In acest sens se introduc, între cei doi contori, foiţe de aluminiu măsurînd, după adăugarea fiecărei foiţe, viteza de numărare. Se creşte grosimea stratului absorbant pînă cînd viteza de numărare devine zero.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Modul de lucru

Se montează sursa de ^{60}Co în interiorul ecranului colimator din plumb şi se conectează instalaţia de numărare la reţea.

Se determină timpul, măsurat în minute întregi, pînă cînd sînt numărate aproximativ 500 impulsuri. In acest caz grosimea pereţilor contorilor (2 Rc) străbătuţi de electroni, egală cu 0,2 mm, este grosimea ecranului absorbant.

Se introduc între cei doi contori foi de aluminiu de grosime 0,2 mm şi se determină, după fiecare foaie adăugată, viteza de numărare. Incepînd cu o anumită grosime a ecranului absorbant, viteza de numărare rămîne constantă. In această situaţie sînt numărate numai coincidenţele întîmplătoare date de fotoni γ în fiecare contor.

Se calculează viteza de numărare pentru fiecare determinare efectuată:

$$n_i = \frac{N_i}{t_i}$$

şi se face corecţia de fond:

$$n = n_i - n_f \quad .$$

Se calculează grosimea masică a stratului absorbant ţinîndu-se seama de grosimea pereţilor contorilor:

$$R_i = D_{i(Al)} + 2\,R_c \quad .$$

Se completează tabelul de date indicat mai jos şi apoi se reprezintă grafic funcţia $n = f(R)$.

Se calculează, pentru toate punctele experimentale, eroarea standard:

$$\varepsilon_n = \sqrt{\frac{n_i}{t_i} + \frac{n_f}{t_f}}$$

şi se figurează, pe grafic, prin segmente verticale, proporţionale.

Tabel de date

Nr. crt.	D_i (mm)	t_i (s)	N_i (imp)	$n_i = \frac{N_i}{t_i}$ (imp/s)	$n = n_i - n_f$	$R_i = D_i + 2R_c$

Din graficul obţinut experimental se determină grosimea de atenuare totală a electronilor difuzaţi (electroni Compton) iar din graficul prezentat în figura II.14 sau din tabelul II.1 se găseşte energia maximă a electronilor care corespunde grosimii de atenuare totală în aluminiu.

Tabelul II.1

Energia maximă a electronilor (MeV)	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
Grosimea stratului de aluminiu (mm)	0,59	0,78	0,93	1,15	1,30	1,52	1,72	1,92	2,12

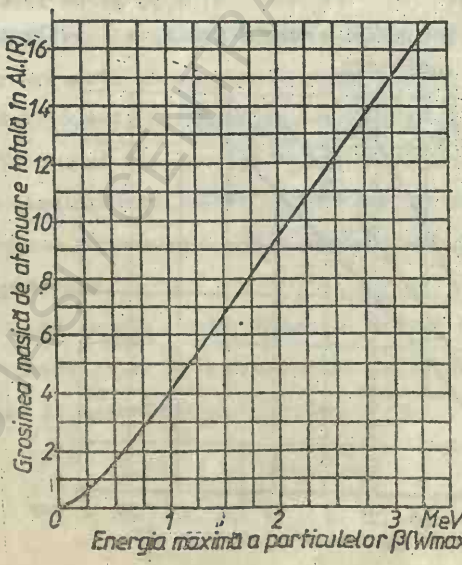


Fig.II.14

ANEXA

Energia cinetică maximă a electronilor Compton se mai poate determina şi prin metoda semiatenuării. Se reprezintă grafic variaţia vitezei de numărare funcţie de grosimea masică a atenuatorului, la care s-a adăugat şi grosimea masică a celor doi pereţi ai contorului şi se determină, din grafic, grosimile masice de semiatenuare cînd viteza de numărare s-a redus de $2^1, 2^2, \ldots 2^a$ ori, a fiind un parametru numeric (fig.A.1). Cunoscînd grosimile masice de semiatenuare, se poate determina cu ajutorul graficelor din figura A.2 energia maximă a electronilor. Parametrul a este menţionat pe fiecare curbă. Se citesc valorile energiei pentru a = 1,2, 3,4,.. şi se face media acestor valori. Cu ajutorul acestei energii medii, se calculează energia medie a fotonilor incidenţi.

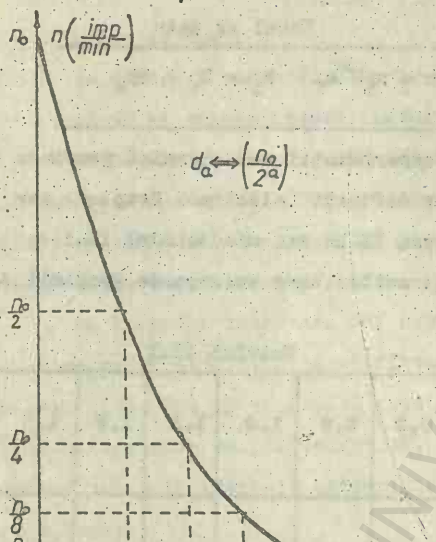


Fig. A.1

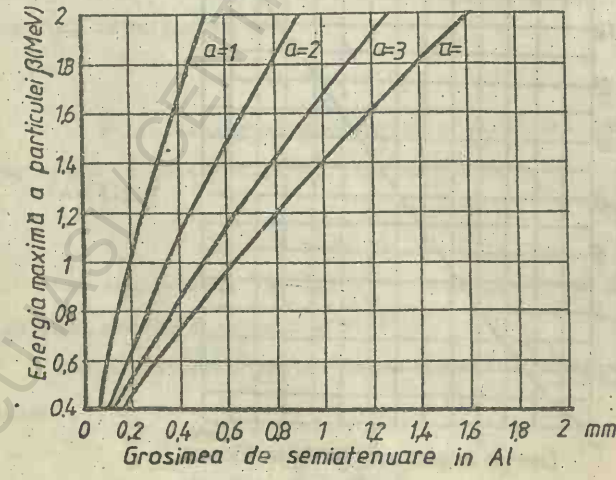


Fig. A.2

III. NIVELE DE ENERGIE ALE ATOMILOR. SPECTRE

8. Determinarea potențialelor de ionizare ale atomilor

a. Modelul atomic elaborat de Niels Bohr. Nivele de energie

In urma experiențelor de difuzie a particulelor α pe atomi, E.Rutherford a ajuns la concluzia că atomul este constituit dintr-un nucleu greu, central, încărcat cu sarcină pozitivă Ze și din electroni care se mișcă în jurul nucleului pe diferite orbite. Dar, conform legilor electrodinamicii clasice, electronii în mișcare accelerată pe orbite trebuie să emită radiație sub formă de unde electromagnetice. In această ipoteză, energia electronului se micșorează iar acesta se apropie tot mai mult de nucleu. De aici urmează că atomul este instabil, fapt ce este în contradicție cu experiența care arată că atomii sînt edificii foarte stabile. In plus, conform acestui model, energia radiației emise ar prezenta un spectru continuu, ceea ce nu se observă experimental. Spectrul energetic al radiației emise de atomii excitați este format din linii nete, succesiunea lor prezentînd o anumită regularitate. Acest fapt poate fi explicat numai dacă se presupune că emisia luminii se face sub formă de fotoni cu o anumită energie.

Incă în anul 1885, Balmer a arătat că lungimea de undă a celor patru linii de hidrogen din regiunea vizibilă a spectrului poate fi calculată cu formula :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] \qquad \text{III.1}$$

unde $R = 1{,}09677.10^7\ m^{-1}$ este constanta lui Rydberg.

In 1913, Niels Bohr generalizează pentru atom, postulatele lui Planck în ceea ce priveşte emisia de radiaţie şi completează modelul clasic al lui Rutherford, formulînd două postulate.

1. Atomii se pot găsi numai în stări de energie bine determinate W_1, W_2, W_3,..., W_n pentru care este valabilă relaţia :

$$m_o v r = n \frac{h}{2\pi} \qquad \text{III.2}$$

unde m_o este masa electronului, v - viteza, r- raza orbitei circulare descrise iar n este un număr întreg care poate lua valorile 1,2,..., n, numit număr cuantic principal. In aceste stări stabile (staţionare) electronii din atom nu emit şi nici nu absorb energie deşi efectuează mişcări accelerate pe orbite.

2. La trecerea dintr-o stare staţionară în alta, atomii emit sau absorb radiaţie de o frecvenţă anumită. De exemplu, la trecerea din starea de energie W_2 în starea de energie W_1 inferioară, se emite radiaţie cu energia :

$$h\nu = W_2 - W_1 \qquad \text{III.3}$$

Pe baza acestor postulate, Bohr formulează o teorie cuantică, care descrie stările atomului de hidrogen şi ale ionilor hidrogenoizi şi obţine, pe cale teoretică, formula de tip Balmer pentru seriile spectrale.

Fie un nucleu cu sarcina Ze al unui atom şi un electron periferic cu sarcina -e care se mişcă pe o orbită circulară de rază r. Forţa coulombiană este o forţă centripetă deci electronul are o acceleraţie centripetă. Rezultă :

$$\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_o r^2} = \frac{m_o v^2}{r} \qquad \text{III.4}$$

Ținînd seama de această relație și de condiția de cuantificare dată de Bohr, rezultă că

$$v = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 h} \cdot \frac{1}{n} \quad \text{și} \quad r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi Ze^2 m_0} \cdot n^2 \qquad \text{III.5}$$

adică viteza tangențială și raza cercului descris de electron depind de n (număr întreg); ele nu pot lua orice valori, ci numai anumite valori discrete.

Energia totală W_n a electronului este egală cu suma energiei cinetice W_c și energiei potențiale W_p.

Cum

$$W_p = -\int_r^\infty F\,dr = -\int_r^\infty \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\,dr = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -m_0v^2$$

și

$$W_c = \frac{m_0v^2}{2} \quad \text{rezultă} \quad W_n = W_c + W_p = \frac{m_0v^2}{2} - m_0v^2 = -\frac{m_0v^2}{2}$$

de unde

$$W_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad \text{III.6}$$

Energia electronului pe orbită, pentru un atom dat, este cuantificată adică depinde de numărul cuantic principal n și este negativă fiind energia de legătură a electronului din atom ; ea este cu atît mai mare în valoare absolută cu cît numărul cuantic principal este mai mic. In starea caracterizată prin cea mai mare energie de legătură, numită stare fundamentală, electronul se mișcă pe orbita cu cea mai mică rază, r_0. In starea fundamentală a atomului de hidrogen energia de legătură a electronului și raza orbitei au valorile :

BCUCLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$W_1 = -\frac{m_o e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2} = -13{,}59 \text{ eV}.$$

$$r_o = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m_o e^2} = 0{,}53 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Toate celelalte stări ale atomului sînt stări excitate. Energia acestor stări (nivele excitate) se calculează cu ajutorul relaţiei

$$(h\nu)_n = W_n - W_1 = R\,h\,c\left[1 - \frac{1}{n^2}\right] \qquad \text{III.7}$$

Energiile obţinute sînt pozitive. In tabelul III.1 sînt prezentate valorile energiei electronului pe diferite orbite (W_n) şi energia nivelelor electronice definite de numărul cuantic principal n, pentru hidrogen.

Tabelul III.1

Numărul cuantic principal n	Energia W_n (eV)	Energia nivelului $(h\nu)_n$ (eV)
∞	0	13,59
⋮	⋮	
10	- 0,13	13,40
9	- 0,17	13,36
8	- 0,21	13,32
7	- 0,28	13,25
6	- 0,37	13,16
5	- 0,54	12,99
4	- 0,85	12,74
3	- 1,51	12,08
2	- 3,39	10,19
1	- 13,59	0

Conform celui de al doilea postulat dat de Bohr, la trecerea atomului dintr-o stare de energie caracterizată printr-un număr cuantic mai mare, în altă stare caracterizată printr-un

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

număr cuantic mai mic, acesta emite radiaţie sub formă de fotoni. Radiaţia emisă are energia $h\nu$ egală cu diferenţa dintre energiile celor două stări staţionare:

$$h\nu = W_n - W_{n'} = \frac{m_o z^2 e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

de unde

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_t z^2\left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right] \qquad \text{III.8}$$

unde s-a notat cu R_t expresia teoretică

$$R_t = \frac{m_o e^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c} \qquad \text{III.9}$$

Se observă că valoarea constantei R_t, calculată pe baza modelului lui Bohr, este în concordanţă foarte bună, cu valoarea constantei lui Rydberg determinată experimental fapt ce constituie o confirmare a acestui model care postulează cuantificarea energiei atomului. Pentru diferite valori ale numărului cuantic principal n se obţin seriile spectrale cunoscute ale atomului de hidrogen; seria Lyman($n'=1$, $n=2,3,..$), seria Balmer ($n'=2$, $n=3,4,..$), seria Paschen ($n'=3, n=4,5..$), seria Brackett ($n'=4$, $n=5,6,..$), seria Pfund ($n'=5$, $n=6,7,..$) prezentate în figura III.1.

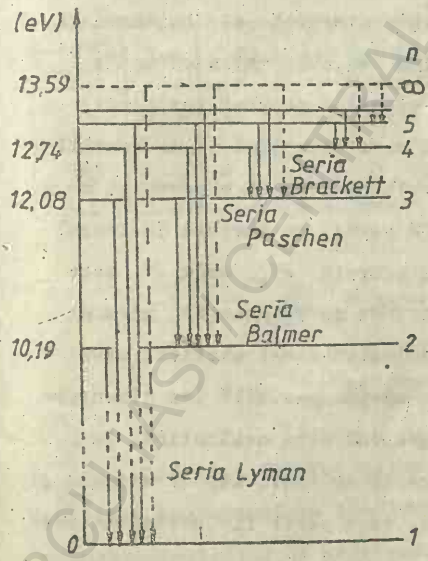


Fig.III.1

Liniile din seria Balmer sînt deci determinate de tranziţiile atomului din stările de

energie cu $n > 2$ în starea de energie cu $n=2$, lungimile lor de undă fiind determinate din relaţia :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_o e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^3 c} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] \qquad \text{III.10}$$

care este chiar relaţia lui Balmer.

b. Potenţiale de excitare şi de ionizare

Pentru ca atomul să treacă din starea fundamentală în una din stările excitate, este necesar să se comunice acestuia, din exterior, o anumită cantitate de energie, printr-un mijloc oarecare, de exemplu prin bombardament electronic (ciocniri electronice). Admitem că un fascicul de electroni liberi, accelerați într-un cîmp electric pînă la energia cinetică eV, bombardează un gaz atomic. Dacă energia cinetică eV, este mai mică decît energia primului nivel excitat al atomilor gazului respectiv, ciocnirea între electroni şi atomi va fi elastică. Suma cantităţilor de mişcare ale celor două particule, pe de o parte şi suma energiilor lor cinetice, pe de altă parte, nu variază în timpul ciocnirii. Cînd electronul va avea energia eV_r, unde V_r este primul potenţial de excitare (potenţial de rezonanţă), măsurat în volţi, numeric egal cu energia primului nivel excitat, exprimată în electronvolţi , excitarea devine posibilă iar ciocnirea între electronul liber şi atomul gazului este neelastică. In acest caz, are loc o pierdere aparentă de cantitate de mişcare şi de energie cinetică a electronului, care poate fi încetinit pînă la viteza zero.

La fiecare tranziţie permisă (cînd energia cinetică a electronului este egală cu energia corespunzătoare unui nivel energetic al atomului) corespunde un potenţial de excitare determinat. Seria acestor potenţiale de excitare are un număr limitat de termeni, cel mai mare corespunzînd ionizării atomului (scoaterea unui electron din atom). Acest termen limită V_i este primul potenţial de ionizare al atomului.

Una din dovezile cele mai convingătoare ale modelului cuantic al atomului a fost determinarea, pe cale experimentală, a potenţialelor de excitare şi ionizare ale atomilor, adică a potenţialelor corespunzătoare energiei nivelelor electronice şi coincidenţa lor cu valorile potenţialelor calculate cu ajutorul teoriei cuantice a atomului. In tabelul III.2 prezentăm potenţialele de rezonanţă V_r şi de ionizare, V_i, pentru cîteva elemente.

Tabelul III.2

Elementul	$_{2}He$	$_{10}Ne$	$_{18}Ar$	$_{36}Kr$	$_{54}Xe$	$_{1}H$	$_{8}O$	$_{80}Hg$	$_{11}Na$	$_{19}K$
V_r (volţi)	21,2	16,7	11,6	10,0	8,5	10,2	9,1	4,9	2,1	1,6
V_i (volţi)	24,5	21,5	15,7	14	12,1	13,59	11,3	10,4	5,1	4,3

Determinarea experimentală a primului potenţial de ionizare pentru atomii de argon şi xenon

Apariţia ionilor pozitivi ai unui gaz, cînd atomii gazului sînt bombardaţi cu electroni de anumite viteze, este un indiciu că potenţialul de accelerare al electronilor a ajuns să fie egal cu potenţialul de ionizare al gazului, iar determinarea

potenţialului de ionizare se reduce la determinarea acestui potenţial de accelerare. Schema instalaţiei folosite în laborator este prezentată în fig.III.2. Gazul de studiat se introduce, la presiune scăzută, într-un tub de sticlă prevăzut cu trei electrozi Un catod cu oxid, C, încălzit cu ajutorul unui filament incandescent, o grilă G, pozitivă, aşezată aproape de acesta, care serveşte la accelerarea electronilor emişi de catod şi placa P, negativă, utilizată la captarea ionilor pozitivi. Distanţa grilă-catod şi presiunea gazului se aleg în aşa fel. încît în spaţiul C-G probabilitatea ciocnirilor să fie foarte mică. Diferenţa de potenţial grilă-catod şi diferenţa de potenţial catod-placă se obţine de la o sursă dublă de tensiune. Curentul de plecă, (curent ionic) se măsoară cu microampermetrul (μA).

Intre catod şi grilă, electronii sînt accelerati. Dacă se consideră că ei sînt emişi de catod cu energia cinetică neglijabilă, cînd ajung pe grilă vor avea energia cinetică

$$\frac{1}{2} m_o v^2 = e V_G \qquad \text{III.11.}$$

V_G - fiind diferenţa de potenţial grilă-catod.

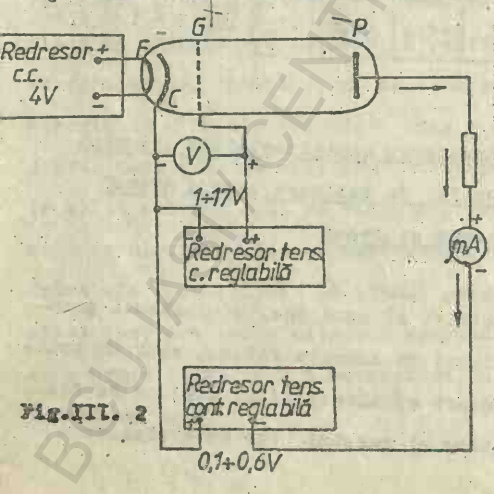


Fig.III. 2

Electronii care trec prin ochiurile grilei vor fi frînaţi în spaţiul grilă-placă; placa P fiind legată la un potenţial negativv faţă de catod şi cu atît mai mult faţă de grilă, va respinge electronii spre aceasta. Curentul măsurat de microampermetru va fi foarte mic. In cazul cînd diferenţa de potenţial grilă-catod V_G

va fi egală sau mai mare decît potenţialul de ionizare V_i, între grilă şi placă electronii vor putea produce ionizări. Ionii pozitivi care apar sînt accelerați către placa P şi colectaţi de aceasta iar curentul datorat ionilor, măsurat cu microampermetrul, va creşte brusc.

In figura III.3 este prezentată variaţia curentului I_p cînd între grilă şi catod se aplică o diferenţă de potenţial crescătoare. In cazul cînd tubul este umplut cu argon, se obţine o creştere rapidă de curent cînd V_G este cuprins între 14 şi 15 V, fapt ce arată că s-a ajuns la condiţia $V_G = V_i$. In cazul xenonului, curentul începe să crească în apropierea potenţialului de 12 V.

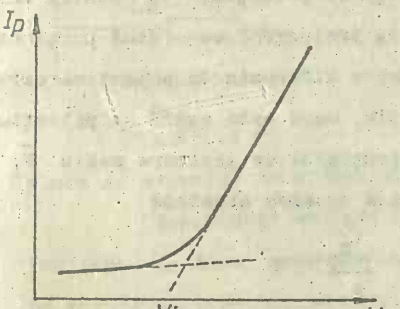


Fig.III.3

Aparate şi materiale necesare

- tuburi electronice cu gaze nobile (tiratron cu argon şi xenon)
- microampermetru
- sursă dublă de tensiune continuă, fin reglabilă
- sursă de alimentare "Didactica" 4V, pentru încălzirea filamentului

Modul de lucru

Se realizează montajul din figura III.2 folosind o lampă triodă cu gaz, cu grila G situată aproape de catod. Pentru încălzirea filamentului se foloseşte o sursă de alimentare "Didactica" iar pentru tensiunea placă-grilă şi grilă-catod se foloseşte o sursă dublă de tensiune continuă, reglabilă.

Se creşte diferenţa de potenţial grilă-catod V_G şi se notează curentul electric din circuitul plăcii, I_p, măsurat cu ajutorul microampermetrului, pentru două tipuri de tiratroane, cu argon şi xenon, pentru cel puţin două valori ale diferenţei de potenţial catod-placă, V_p (0,4 şi 0,6 V) şi se trasează curbele $I_p = f(V_G)$

Se extrapolează diferenţa de potenţial V_G pentru care I_p, de pe grafic, creşte brusc. Se prelungesc cele două porţiuni ale curbei $I_p = f(V_G)$ şi se citeşte diferenţa de potenţial corespunzătoare punctului de intersecţie, care este egală cu potenţialul de ionizare V_i. Se calculează potenţialul de ionizare mediu $\overline{V}_i$ pentru fiecare gaz şi se calculează eroarea absolută

$$\delta V_i = \overline{V}_i \frac{\delta V_G}{V_G} .$$

9. Determinarea primului potenţial de excitare (potenţial de rezonanţă) la atomii de mercur prin metoda Franck şi Hertz

Gazul pentru care se determină potenţialele de excitare (în cazul de faţă vapori de mercur), se introduce, la presiune scăzută, într-un tub de sticlă (figura III.4) prevăzut cu un catod de oxid (C) două grile succesive, depărtate una de alta (G_1 şi G_2) ambele fiind legate la un potenţial pozitiv faţă de catod şi o placă (P) legată tot la un potenţial pozitiv faţă de catod dar mai mic cu aproximativ 0,5 volţi decît cel al grilelor. Placa este fixată foarte aproape de grila G_2. Spaţiul dintre cele două grile,

legate la acelaşi potenţial, are rol de cameră de ciocniri.

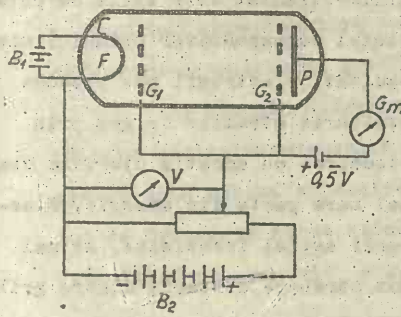


Fig.III.4

Intre catod şi grile se aplică o diferenţă de potenţial V_G reglabilă, deci electronii emişi de catodul încălzit sînt accelerati ajungînd la grila G_1 cu energia cinetică $\frac{1}{2} m v^2 = e V_G$. Parcurgînd camera de ciocniri, în care nu sînt accelerati suplimentar, ei trec prin grila G_2 şi sînt colectaţi de placa A, generînd un curent măsurat cu galvanometrul G_m.

Experienţa se face în vapori de mercur, la presiune de 1-2 torr. In acest scop se introduce, sub vacuum, o cantitate mică de mercur şi pentru a mări densitatea vaporilor de mercur, tubul se încălzeşte cu ajutorul unui cuptor la 100°C. Catodul de oxid este încălzit slab pentru ca să emită un număr mic de electroni evitînd în acest fel apariţia sarcinii spaţiale şi posibilitatea excitării gazului cu lumina ultravioletă emisă de filament.

Experienţa constă în măsurarea curentului electronic din circuitul plăcii în funcţie de potenţialul de accelerare. Crescînd treptat potenţialul de accelerare, începînd de la zero, curentul indicat de galvanometru creşte iar pentru o anumită valoare V_{G_1} scade brusc, după care începe să crească din nou pînă la o altă valoare cînd curentul scade din nou şi aşa mai departe (figura III.5). Se constată că scăderile bruşte ale intensităţii curentului se succed la intervale egale de tensiune. In cazul vaporilor de mercur $\Delta V_G = 4{,}9$ volţi.

Explicarea acestei variaţii a curentului este următoarea: Atît timp cît diferenţa de potenţial grilă-catod este mai mică decît potenţialul corespunzător primului nivel excitat, electronii

vor suferi ciocniri elastice cu atomii gazului şi vor ajunge la placă. Dacă diferenţa de potenţial grilă-filament este egală cu potenţialul corespunzător primului nivel excitat, electronii pot produce excitarea atomilor de gaz prin ciocnirea cu aceştia pierzînd cea mai mare parte din energie. Electronii astfel încetiniţi, nu mai pot străbate distanţa dintre grilă şi placă unde acţionează cîmpul electric întîrzietor; ei sînt frînaţi iar curentul electronic din circuitul plăcii, măsurat cu galvanometrul G_m, se micşorează trecînd printr-un minim.

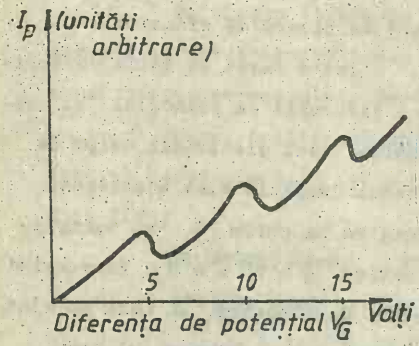


Fig.III.5

Dacă diferenţa de potenţial dintre grila G_1 şi catod este mai mare decît 4,9 V, curentul de placă va creşte din nou; electronii se ciocnesc neelastic cu atomii dar rămîn cu o energie cinetică astfel încît ei pot străbate distanţa grilă- placă unde acţionează un cîmp electric întîrzietor, dat de diferenţa de potenţial de 0,5 V. Cînd diferenţa de potenţial de accelerare ajunge să fie de două ori mai mare decît potenţialul de rezonanţă, un electron poate produce două ciocniri neelastice succesive, cedînd întreaga energie; ca urmare ei nu mai pot ajunge la placă şi curentul va trece printr-un nou minim.

Aparate şi materiale necesare

- tub cu vapori de mercur, special construit
- instrumente de măsură (galvanometru sensibil şi voltmetru 0-40 volţi)
- baterii de acumulatori (6 V şi 30 V)
- cuptor electric pentru temperaturi peste 100° C

Modul de lucru

Se realizează montajul din figura III.4 şi se reglează încălzirea filamentului. După ce se încălzeşte cuptorul la 100°C se trasează caracteristica curent-tensiune $I = f(V_G)$ crescînd diferenţa de potenţial grilă-catod cu cîte 0,3 volţi.

Se citeşte diferenţa de potenţial grilă-catod corespunzătoare minimelor curentului de placă, se calculează diferenţele pentru două minime succesive ΔV_G care sînt egale cu potenţialul de rezonanţă şi se calculează valoarea medie $\overline{\Delta V_G} = \overline{V_r}$. Se calculează eroarea $\delta V_r = 2\delta V_G$.

(10) Determinarea lungimilor de undă ale liniilor din seria Balmer şi calcularea constantei lui Rydberg

Prima verificare a ipotezei structurii cuantice a atomului şi în acelaşi timp a modelului lui Bohr, a fost concordanţa între valoarea constantei lui Rydberg, calculată pe baza modelului atomic elaborat de N.Bohr:

$$R_{teor} = \frac{m_o e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^3 c}$$

şi valoarea obţinută din formula:

$$R_{exp} = \frac{i}{\lambda_n} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}}$$

unde λ_n sînt lungimile de undă ale liniilor seriei Balmer a hidrogenului, corespunzătoare numerelor întregi $n = 3,4,5,6$ determinate prin metode spectroscopice.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Pentru determinarea lungimilor de undă ale liniilor seriei Balmer, se foloseşte un spectroscop cu prismă, cu scală etalonată, la care se cunoaşte curba $\lambda = f(D)$ care arată poziţia relativă D a lungimilor de undă λ pe scara spectroscopului. Etalonarea se face folosind radiaţia emisă de atomii excitaţi ai unui element la care se cunosc lungimile de undă din determinările spectroscopice tabelate.

Spectroscopul cu prismă este compus din următoarele părţi: colimatorul A cu fanta F şi obiectivul O_1, prisma P, luneta B cu obiectivul O_2, luneta C cu scala S şi obiectivul O_3 şi luneta O_4 pentru observarea imaginii spectrului cu ochiul (figura III.6)

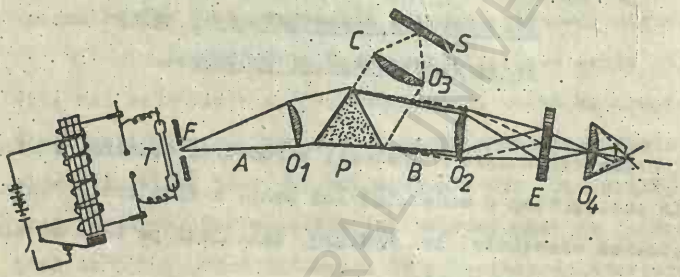


Fig.III.6

Lumina emisă de gazul excitat din tubul Plücker, legat în secundarul unei bobine de inducţie, cade pe fanta spectroscopului care trebuie să fie luminată uniform. Deoarece fanta este aşezată în planul focal al obiectivului O_1 şi este paralelă cu muchia refractantă a prismei, razele de lumină părăsesc obiectivul O_1 ca fascicul paralel şi cad pe suprafaţa anterioară a prismei P, în interiorul căreia sînt refractate şi descompuse în culori simple, fiecare culoare fiind un fascicul paralel (figura III.7). După ce au trecut prin prisma P, fasciculele monocromatice pătrund în luneta B prin obiectivul O_2 şi sînt focalizate. In planul focal al

obiectivului O_2 se obţin o serie de imagini paralele ale fantei spectroscopului (E) de diferite culori.

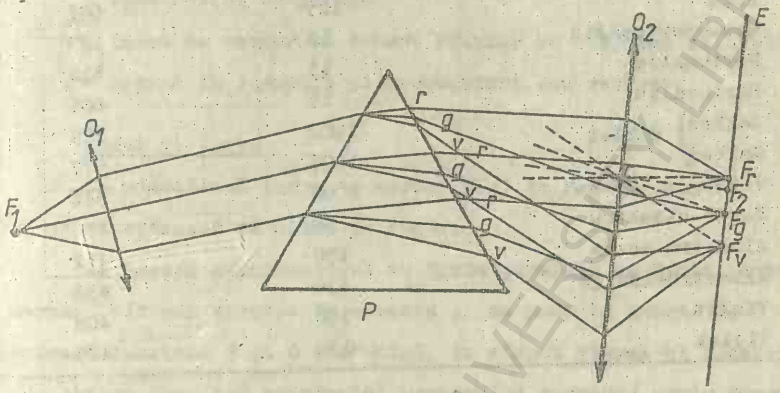


Fig.III.7

Pentru reperarea poziţiilor relative ale liniilor în spectru, se foloseşte luneta C cu scala S(gradată pe sticlă), aşezată în planul focal al lentilei O_3. Razele de lumină care vin de la O_3 se reflectă pe faţa posterioară a prismei şi în planul focal al lentilei O_2, se obţine o imagine reală a scalei, suprapusă peste imaginea spectrului. Cu ajutorul lentilei O_4 se observă cu ochiul imaginea virtuală şi mărită a spectrului.

Etalonarea spectroscopului

Pentru etalonarea spectroscopului se foloseşte spectrul mercurului, obţinut de la o lampă cu vapori de mercur, spectru care constă dintr-un ansamblu de linii spectrale, majoritatea fiind destul de strălucitoare, care se identifică după culoare şi strălucire cu ajutorul tabelului prezentat mai jos(III.3).

Imaginea acestor linii este suprapusă peste imaginea diviziunilor scalei.

Spectrul Hg

Tabelul III.3

Nr. crt	Culoare	Intensitate relativă	λ(nm)
1.	Roşu	50	725
2.	Roşu	125	691
3.	Roşu-portocaliu	15	623
4.	Portocaliu	15	612
5.	Portocaliu	15	606
6.	Galben } dublet	1000	579
7.	Galben }	1000	577
8.	Verde	2000	546
9.	Verde-albastru	50	496
10.	Albastru-verde	150	492
11.	Albastru-indigo	530	436
12.	Violet	150	408
13.	Violet	150	405

Notînd în ordonată poziţiile relative, pe scală, ale liniilor de diferite culori şi în abscisă lungimile de undă ale acestor linii şi trasînd, prin puncte, curba continuă, se obţine curba de etalonare a spectroscopului (figura III.8). Cu ajutorul acestei curbe

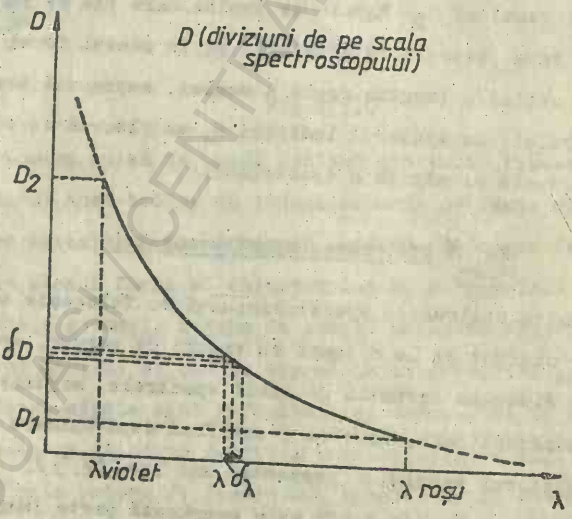


Fig.III.8

se determină lungimile de undă ale liniilor emise de hidrogen şi de heliu ionizat o singură dată.

Aparate şi materiale necesare

- spectroscop cu primsă
- lampă cu mercur şi tuburi Plücker cu hidrogen şi heliu
- bobină de inducţie şi acumulatori sau redresor

Modul de lucru

Se conectează lampa cu mercur (Hg) la reţeaua c.a de 220 V şi se aşteaptă să intre în regim.

Se aşează spectroscopul cu fanta paralelă cu fanta lămpii de mercur, cît mai aproape de aceasta şi se pune la punct. Se orientează lunetele B şi C pînă cînd, în cîmpul vizual al lunetei O_4, se obţine imaginea spectrului mercurului suprapus peste imaginea riglei, apoi se deplasează ocularul lunetei pentru a se obţine imaginea clară a fiecărei linii spectrale.

Se notează numărul de diviziuni D de pe scală, care coincide cu imaginea fiecărei linii spectrale a mercurului, identificată cu ajutorul tabelului III.3 după culoare, ordine şi intensitate şi se trasează curba $D = f(\lambda)$.

Se înlocuieşte lampa cu mercur cu un tub Plücker, cu hidrogen, care se leagă la bornele înfăşurării secundare a bobinei de inducţie alimentată în c.c de la un acumulator sau redresor.

Se notează numărul de diviziuni de pe scală, care coincide cu imaginea fiecărei linii a hidrogenului şi se determină, cu ajutorul curbei de etalonare, lungimile de undă λ_n ale liniilor seriei Balmer. Se calculează, pentru fiecare pereche de valori (λ_n, n), valoarea constantei lui Rydberg (R_{exp}) cu ajutorul formulei:

$$\tilde{\nu}_n = \frac{1}{\lambda_n} = R_{exp}\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] ; \qquad n = 3,4,5,6$$

şi se calculează valoarea medie $\bar{R}_{exp}$ cu care se calculează apr... eroarea maximă folosind formula

$$\Delta R = \bar{R}_{exp} \frac{\Delta\lambda_n}{\lambda_n} \quad .$$

Valoarea obţinută experimental se compară cu valoarea constantei lui Rydberg calculată cu formula dedusă conform modelului lui Bohr

$$R_{teor} = \frac{m_o e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^3 c} \quad .$$

Identificarea seriei Pickering emisă de heliu ionizat o singură dată

In cazul heliului ionizat (Z=2) formula de tip Balmer se scrie sub forma :

$$\tilde{\nu}_n = \frac{1}{\lambda_n} = 4 R_{He} \left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right] \qquad \text{III.12}$$

sau

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_{He} \left[\frac{1}{\left(\frac{n'}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} \right] \quad . \qquad \text{III.12.a}$$

.entru $n' = 4$ şi $n = 5,6,7,...$ se obţine seria Pickering. Se observă că pentru $n = 6,8,10,12,.$ liniile seriei Pickering, sînt foarte apropiate de liniile seriei Balmer deoarece constantele Rydberg pentru hidrogen şi heliu diferă foarte puţin.

Pentru identificarea acestei serii se foloseşte un tub Plücker cu heliu şi se repetă operaţiile anterioare ţinînd seama de poziţia, pe scală, a liniilor din seria Balmer reperate în paragraful precedent.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I N T R E B Ă R I

1. Cum se focalizează un fascicul paralel înclinat ?
2. Ce rezultă după dispersia unui fascicul de lumină albă?
3. De ce este necesară lentila O_2 ?
4. De ce imaginile colorate ale fantei se obţin la diferite distanţe faţă de fanta spectroscopului ?

11. Studiul structurii fine a liniilor spectrale emise de atomii metalelor alcaline

a. Termeni spectrali ai atomilor cu mai mulţi electroni

In cazul atomilor de hidrogen şi ionilor hidrogenoizi, energia totală a electronului pe orbită este :

$$W_n = - \frac{m_o Z^2 e^4}{8 \varepsilon_o^2 n^2 h^2} = - hc T_n$$

unde

$$T_n = \frac{R Z^2}{n^2}$$

este termenul spectral.

In cazul atomilor cu mai mulţi electroni, de exemplu atomii metalelor alcaline, interacţiunea electronului de valenţă (de pe ultima orbită) cu cîmpul coulombian al nucleului este perturbată(ecranată) de ceilalţi electroni. Datorită acestui proces de ecranare, calculul energiei totale a electronului pe orbită duce la expresia :

$$W_{n,\ell} = - h c \frac{R(Z - \sigma_{n,\ell})^2}{n^2} \qquad \text{III.13}$$

unde $\sigma_{n,\ell}$ este constanta de ecranare care depinde de numărul cuantic principal n şi de numărul cuantic secundar ℓ.

Pentru energie se mai poate obţine şi o altă expresie :

$$W_{n,\ell} = - h c \frac{R}{(n + \Delta)^2} \qquad \text{III.14}$$

unde corecţia Δ, numită corecţie Rydberg, are diferite valori în funcţie de valoarea numărului cuantic secundar. Aceste corecţii se notează astfel :

$\ell = 0$	1	2	3	. . .
$\Delta \rightarrow$ s	p	d	f	. . .

Rezultă că în cazul atomilor cu mai mulţi electroni, nivelele de energie prezintă o scindare în n subnivele pe care le exprimăm prin termenii spectrali :

$$T_{n,s} = \frac{R}{(n+s)^2} \quad ; \quad T_{n,p} = \frac{R}{(n+p)^2} \quad ; \quad T_{n,d} = \frac{R}{(n+d)^2} \quad \text{etc.}$$

sau

$$T_{n,\ell} = \frac{R(Z - \sigma_{n,\ell})^2}{n^2} \, . \qquad \text{III.15}$$

Aceşti termeni spectrali se notează sub forma : nS, nP, nD, nF, etc.

Datorită interacţiunii spin-orbită nivelele de energie şi deci liniile spectrale emise de atomi, prezintă o structură fină. Dacă, la calcularea energiei electronului pe orbită, se ţine seama şi de această interacţiune, se obţine expresia :

$$W_{n,\ell,j} = - \frac{hc\, R(Z - \sigma_{n,\ell})^2}{n^2} + \Delta W_{n,\ell,j} \qquad \text{III.16}$$

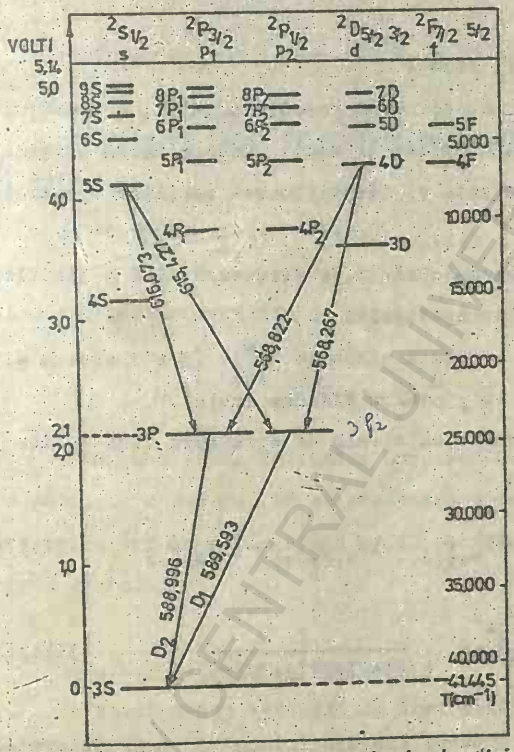
unde

$$\Delta W_{n,\ell,j} = - hc \frac{R\alpha^2 (Z - s')^4}{n^3} \left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right] \quad ; \quad \alpha = \frac{e^2}{2 \varepsilon_0 hc}$$

este corecţia de structură fină, iar mărimile care intră în această corecţie au următoarea semnificaţie : α - constanta de structură fină , j - numărul cuantic intern, s' - constantă de ecranare, mult mai mică decît constanta de ecranare σ.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru atomii metalelor alcaline nivelele de energie prezintă o structură fină de dublet deoarece $j = |\ell \pm 1/2|$. Structura fină a nivelelor P,D,F precum şi tranziţiile care au loc între diferite nivele de energie ale atomilor de sodiu, sînt reprezentate în diagrame standardizate numite diagrame Grotrian (figura III.13).



Schema nivelelor de energie ale atomului de sodiu

Fig.III.13

Tranziţiile posibile duc la emisia spectrului care conţine următoarele patru serii spectrale: seria principală ($\tilde{\nu}_p$ = nS - n'P), seria difuză ($\tilde{\nu}_d$ = nP- n'D), seria fină ($\tilde{\nu}_s$ = nP- n'S), seria fundamentală ($\tilde{\nu}_f$ = nD - n'P).

b. Determinarea lungimilor de undă din spectrul vizibil al atomului de sodiu şi studiul structurii fine a acestor linii

Scopul lucrării este :

a) Observarea, cu ajutorul spectroscopului, a spectrului de emisie în vizibil, al atomilor de sodiu, determinarea lungimilor de undă ale liniilor observate şi identificarea seriilor spectrale din care fac parte.

b) Determinarea despicării de structură fină a liniilor spectrale şi a termenilor spectrali.

c) Calcularea sarcinii efective $Z^* = (Z-s')$ precum şi a constantei de ecranare s' pentru fiecare dublet.

Diferenţa dintre două nivele de structură fină vecine $(n,j+1$ şi $n,j)$ este :

$$\delta_{n,\ell,j} = W_{n,\ell,j+1} - W_{n,\ell,j} = \Delta W_{n,\ell,j+1} - \Delta W_{n,\ell,j} \qquad \text{III.17a}$$

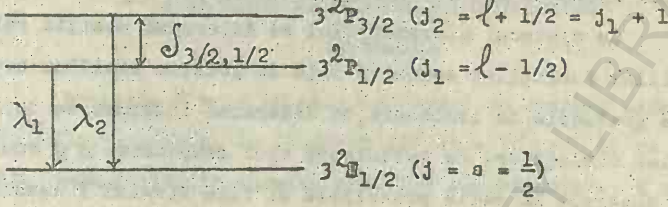
$$\delta_{n,\ell,j} = \frac{R\, hc\, \alpha^2\, Z^{*4}}{n^3} \cdot \frac{1}{(j+1/2)(j+3/2)} \qquad \text{III.17}$$

Dacă exprimăm numărul cuantic intern j prin intermediul numărului cuantic secundar ℓ, relaţia III.17 devine :

$$\delta_{n,\ell} = W_{n,\ell+1/2} - W_{n,\ell-1/2} = \frac{R\, hc\, \alpha^2\, Z^{*4}}{n^3} \cdot \frac{1}{\ell(\ell+1)} \qquad \text{III.18}$$

Dacă unul din nivelele între care are loc tranziţia este simplu, despicarea liniei spectrale, exprimată în unităţi de energie, este chiar despicarea nivelului cu structură de dublet. Reprezentăm mai jos, calitativ, scindarea primei linii din seria principală a

sodiului :



Despicarea liniilor spectrale, exprimată în numere de undă, este :

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{hc}\,(\Delta W_{n,\,\ell+1/2} - \Delta W_{n,\,\ell-1/2}) \cdot$$

Scriind explicit corecţiile de energie, se obţine :

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3} \cdot \frac{1}{\ell\,(\ell+1)} \cdot \qquad \text{III.18}$$

Pentru a putea determina lungimea de undă a liniilor emise de sodiu, este necesar să se etaloneze spectroscopul cu ajutorul unui spectru cunoscut. In acest scop, se foloseşte în laborator, spectrul neonului.

Aparate şi materiale necesare

- spectroscop versatil cu trei prisme şi ocular cu micrometru
- lampă spectrală de sodiu şi tub Plücker cu neon
- bobină de inducţie cu alimentare (redresor)

Modul de lucru

Se montează lampa de sodiu în faţa fantei spectroscopului versatil şi se repereză, pe rînd, dubleţii sodiului (fig.III.14) Se conectează tubul cu neon la bobina de inducţie şi se plasează

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în faţa fantei spectroscopului apoi se repereazâ,cu ajutorul reticulului, liniile neonului din zona dubleţilor sodiului, cu ajutorul cărora se trasează trei grafice de etalonare care acoperă domeniul spectral din jurul acestor dubleţi.

Cu ajutorul micrometrului se determină poziţia relativă a liniilor dubleţilor sodiului faţă de poziţia liniilor neonului şi din graficele de etalonare,se determină lungimea de undă a liniilor dubleţilor. Se calculează apoi despicarea $\Delta\tilde{\nu}$ considerînd ℓ = 1 deoarece la seria principală şi fină nivelul P este scindat iar la seria difuză, scindarea nivelului D este mică în raport cu cea a nivelului P.

Se calculează sarcina efectivă Z^* şi constanta de ecranare s'.

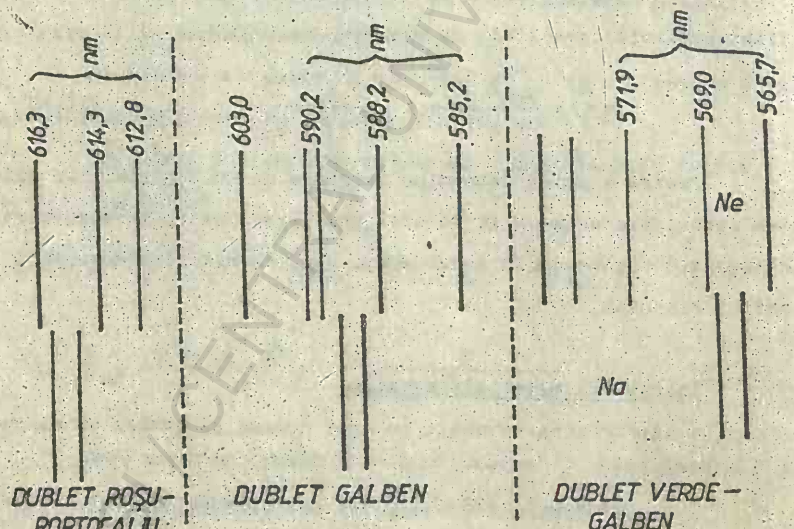


Fig.III.14

12. Radiaţia X. Determinarea constantei lui Planck din spectrul radiaţiei X

a. Producerea radiaţiei X. Distribuţia spectrală

Radiaţia X este un flux de fotoni cu energie mare, conţinută, cu aproximaţie, în domeniul 10^2 eV - 10^5 eV. Ea se poate obţine bombardînd, în anumite condiţii experimentale, o substanţă cu electroni rapizi. Emisia radiaţiei X este deci un proces invers efectului fotoelectric.

Intr-un tub vidat (fig.III.15), un filament de wolfram, incandescent, emite electroni. Sub acţiunea cîmpului electric accelerator, dat de o diferenţă de potenţial V_0, aplicată între anod (A) şi catod (F), ei ajung la anod (anticatod) pătrunzînd în interior unde sînt frînaţi datorită cîmpului coulombian al nucleelor. In urma acestui proces de frînare se emite o radiaţie electromagnetică numită radiaţie X de frînare. Concomitent cu acest proces de frînare sînt posibile şi procese de excitare a atomilor prin interacţiunea electronilor catodici, puternic accelerați, cu electronii din păturile profunde ale atomilor. Dezexcitarea acestor atomi duce la emisia spectrului X caracteristic. Cînd electronii ajung la anticatod, au energia cinetică :

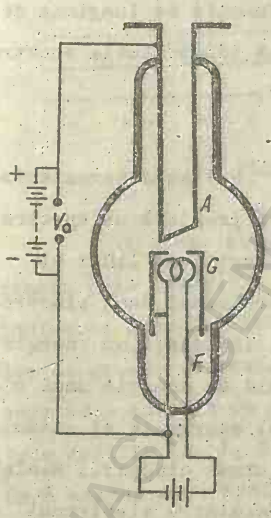


Fig.III.15

$$\frac{m_0 v^2}{2} = e V_0 \quad . \qquad \text{III.19}$$

V_0 este diferenţa de potenţial anod-catod. Pătrunzînd în anticatod

ei pierd o parte din energie prin ciocniri iar o parte o pierd prin procesul de frînare în cîmpul coulombian al nucleelor anticatodului. Energia maximă ($h\nu_{max}$) a radiaţiei X de frînare este egală cu energia electronilor pe care, aceştia, o au cînd ating anticatodul. Deci,

$$h\nu_{max} = eV_o \qquad \text{III.20}$$

Fotonii de energie maximă sînt emişi în urma frînării electronilor în stratul superficial al anticatodului. Electronii care pătrund în interiorul anticatodului pierd, prin ciocniri, energie şi radiaţia de frînare va avea o energie, deci şi o frecvenţă, mai mică.

Spectrul energetic al radiaţiei X de frînare este continuu, prezintă un maxim de intensitate şi o limită maximă, egală cu ν_{max}, care este funcţie, exclusiv, de potenţialul de accelerare. In figura III.16 este reprezentată intensitatea radiaţiei X funcţie de lungimea de undă (distribuţia spectrală).

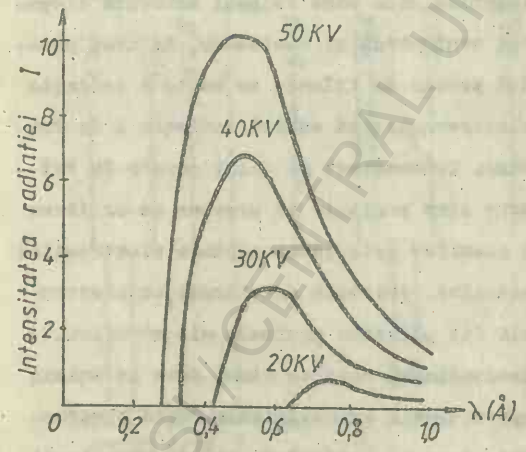


Fig.III.16

Radiaţia caracteristică prezintă un spectru energetic de linii şi apare numai dacă electronii incidenţi au energia egală cu energia unui nivel energetic al atomului. In urma ciocnirii neelastice dintre electronul accelerat şi atom, acesta din urmă pierde un electron, care, primind energia necesară de la electronul incident, părăseşte atomul. Locul rămas vacant în atom este ocupat de un electron periferic ; atomul

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

trece într-o stare de excitare mai coborîtă emiţînd un foton. Transferul de energie se face cu cea mai mare probabilitate, cînd energia electronului incident în modul este egală cu energia de legătură a electronilor dintr-o pătură a atomilor bombardaţi (ţintă).

Spectrul caracteristic conţine mai multe serii, fiecare serie conţinînd liniile emise la tranziţia atomului dintr-o anumită stare de excitare, corespunzătoare ionizării unei pături, în stări mai puţin excitate. Dacă, de exemplu, se ionizează atomul în pătura K, locul rămas liber în această pătură poate să fie ocupat de un electron din păturile L,M,N... Ca urmare atomul va trece în stări de excitare tot mai coborîte (figura III.17) şi vor fi emise radiaţii X cu energia :

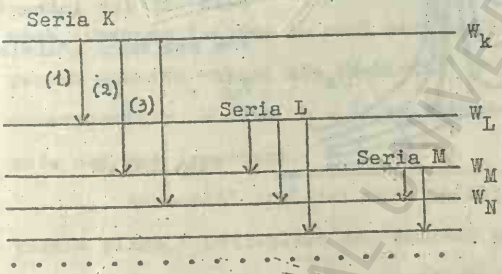


Fig.III.17

$$h\nu_{K_\alpha} = W_K - W_L \quad (1)$$

$$h\nu_{K_\beta} = W_K - W_M \quad (2)$$

$$h\nu_{K_\gamma} = W_K - W_N \quad (3)$$

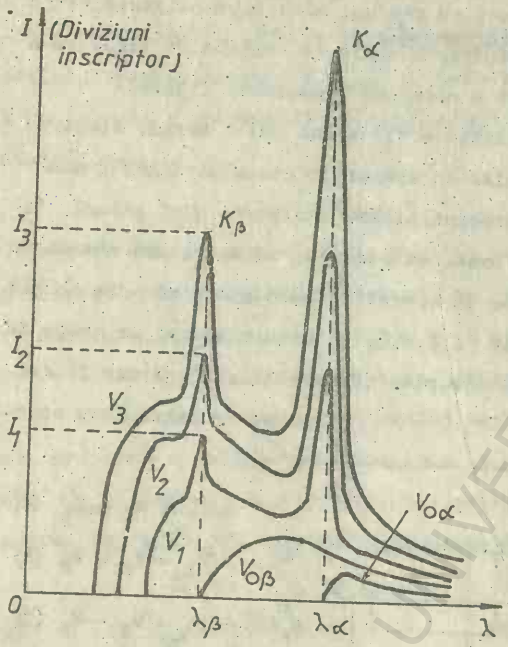
III.21

care constituie seria K.

In atom, electronii au tendinţa să ocupe stările caracterizate prin energie de legătură cît mai mare. Ca urmare, după ionizarea atomului într-o anumită pătură (de exemplu pătura K) are loc un proces de reorganizare a învelişului electronic, proces care este însoţit de emisia mai multor linii spectrale care constituie seriile K, L, M, N ... etc.

Dacă atomul este ionizat în pătura L, se emit doar seriile L, M, N.; seria K nu se poate emite.

In figura III.18 este reprezentată intensitatea, funcţie de lungimea de undă, a spectrului de radiaţii X emis de crom ,



pentru diferite potenţiale de accelerare, în care se observă că peste spectrul continuu se suprapune spectrul caracteristic (de linii). Tranziţia atomului din starea de excitare W_K în starea W_L este cea mai probabilă fapt care explică intensitatea mai mare a liniei K_α .

Fig.III.18

b. Principiul fizic al spectrografelor de radiaţii X. Spectrograful cu cristal curbat.

Spectrul radiaţiei X se obţine cu spectrografe care au la bază difracţia acestei radiaţii pe reţele cristaline. După felul utilizării cristalelor, distingem spectrografe cu cristale plane, spectrografe cu cristale curbate şi spectrografe cu pulbere cristalină. Principiul acestor spectrografe este următorul :

Cînd un fascicul de radiaţii X pătrunde într-o reţea cristalină, el suferă o reflexie pe diverse plane reticulare. Studiul radiaţiei reflectate arată că intensitatea acestei radiaţii prezintă unele maxime în anumite direcţii. Bragg şi Wulf arată că aceste maxime de intensitate sînt determinate de suprapunerea

mai multor fascicule de radiaţii reflectate selectiv de diferite plane reticulare din interiorul cristalului, diferenţa de drum între aceste fascicule fiind un număr întreg de λ . Deci reflexia radiaţiei X pe planele reticulare nu se produce pentru orice unghi de incidenţă ci numai pentru anumite unghiuri care satisfac relaţia :

$$2\,d \sin \varphi_i = \lambda_i \qquad \text{III.22}$$

unde d este distanţa dintre planele reticulare ale cristalului, iar φ_i este unghiul pe care-l face fasciculul incident cu suprafaţa reflectantă (unghiul complementar unghiului de incidenţă - unghiul de tangenţă).

Dacă fasciculul incident conţine mai multe lungimi de undă, fiecare lungime de undă este reflectată de cristal numai pentru anumite valori ale unghiului φ , obţinîndu-se spectrul corespunzător. Pentru n = 1 se obţine spectrul de ordinul I care este cel mai important.

Ansamblul de linii care se obţine, ţinînd seama de diferitele plane reticulare din cristal pe care se poate face reflexia, dă posibilitatea să se determine lungimile de undă conţinute în fasciculul incident, dacă structura cristalului este cunoscută, sau să se identifice structura reţelei cristaline, dacă se foloseşte o lungime de undă cunoscută.

Spectrografele cu cristal curbat, prin transmisie, se bazează pe reflexia selectivă a radiaţiei X pe planele reticulare interne ale cristalului, iniţial normale la suprafaţă (metodă propusă de Yvette Cauchois). Radiaţia X cade pe cristal, care poate fi o foiţă de mică, curbată după un cerc de rază R (figura III.19). Foiţa cristalină are planele reticulare, iniţial normale la suprafaţă, dispuse sub forma unui evantai care converg în punctul O.

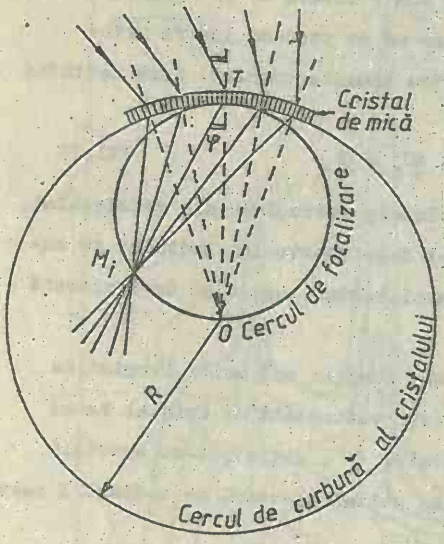


Fig.III.19

Radiaţia X este reflectată pe aceste plane şi se focalizează pe cercul de rază $\frac{R}{2}$, tangent la cercul de curbură al cristalului, în locul unde este montat cristalul de mică, numit cerc de focalizare. Lungimile de undă λ_i ale radiaţiei X şi unghiul de tangenţă φ_i (complementul unghiului de reflexie selectivă), pentru care se obţin maximele de interferenţă, satisfac relaţia lui Wulf - Bragg :

$$2 d \sin \varphi_i = \lambda_i$$

Intr-un anumit punct M_i de pe cercul de focalizare, se focalizează radiaţia X de o singură lungime de undă. Dacă în calea fasciculului reflectat selectiv se aşează un film fotografic, curbat după cercul de focalizare, se obţine pe acest film spectrul radiaţiei X incidente; spectrograful lucrează deci ca monocromator.

O variantă a acestui spectrograf a fost propusă de Ştefan Procopiu; în acest caz pentru înregistrarea spectrului se foloseşte un contor Geiger-Müller, cu fantă liniară, care se deplasează pe cercul de rază R/2.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

c. Determinarea constantei lui Planck prin metoda izocromatei

Pentru determinarea constantei lui Planck prin metode cu radiaţii X, se utilizează relaţia :

$$h\nu_{max} = e\,V_o$$

care exprimă legea conservării energiei în procesul de emisie a radiaţiei de frînare, în condiţiile în care electronul catodic cedează toată energia sa prin frînare în cîmpul coulombian al nucleelor anticatodului. Din această relaţie rezultă :

$$h = \frac{e}{c}\,\lambda_{min} \cdot V_o \qquad \text{III.23}$$

Se observă că pentru determinarea constantei lui Planck (h) este necesar să se determine limita spectrului continuu a radiaţiei X corespunzătoare diferenţei de potenţial acceleratoare V_o aplicată pe tub precum şi mărimea lui V_o. In laborator, pentru determinarea lui λ_{min}, se foloseşte un spectrograf de tip Cauchois iar ca procedeu se alege un λ_{min} (spectrograful fiind etalonat) şi se măsoară intensitatea radiaţiei X în punctul corespunzător lui λ_{min} pe cercul de rază R/2. Micşorînd treptat diferenţa de potenţial de accelerare, se determină valoarea V_o pentru care intensitatea devine zero.

Pentru determinarea precisă a lui V_o se foloseşte extrapolarea grafică. Se trasează graficul $I = f(V)$, adică izocromata (aceeaşi lungime de undă) şi se prelungeşte curba pînă taie axa tensiunilor de accelerare (figura III.20). Pentru etalonarea spectrografului se pot folosi lungimile de undă ale liniilor K_α şi K_β emise de anticatodul tubului de radiaţii X.

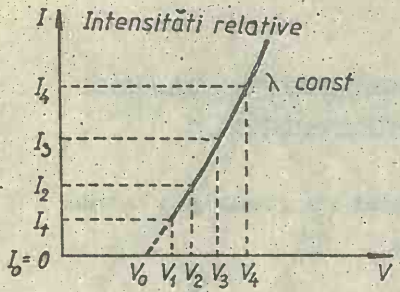


Fig.III.20.

Instalaţia de măsură prin metoda izocromatei se compune din următoarele trei părţi principale : sursa de radiaţii X (figura III.21), spectrometrul de tip Cauchois şi detectorul de radiaţii X (figura III.22). Sursa de radiaţii este un tub Coolidge (T) cu anticatodul din crom (A) şi cu filamentul

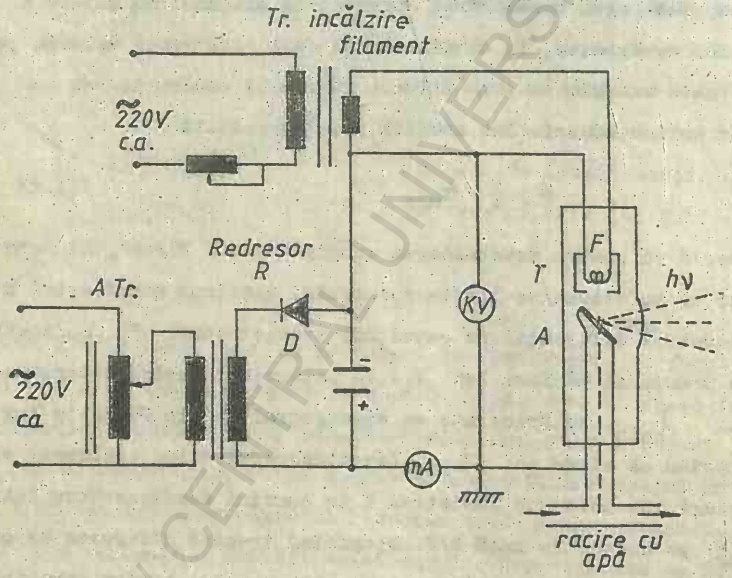


Fig.III.21

din wolfram, încălzit, care emite electroni şi are rol de catod (F). Intre anod şi catod se aplică o diferenţă de potenţial de ordinul kilovolţilor sau zecilor de kilovolţi, furnizată de redresorul de înaltă tensiune ,(R) , alimentat la reţeaua de 220 V printr-un autotransformator reglabil. Diferenţa de potenţial anod-catod se

determină cu un kilovoltmetru (KV). Detectorul de radiaţii X este format dintr-un contor Geiger-Müller conectat la un numărător electronic cu integrator şi inscriptor. Deviaţia inscriptorului este proporţională cu intensitatea radiaţiei X care cade pe fanta contorului Geiger-Müller.

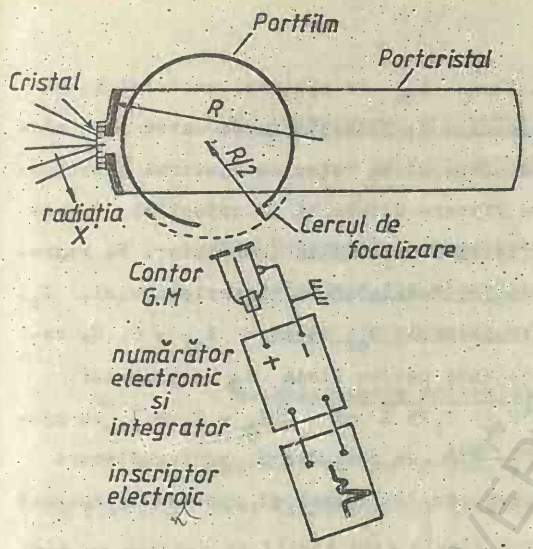


Fig.III.22.

Modul de lucru

Se realizează instalaţia din fig.III.21-III.22 în atenţie fiind răcirea cu apă a anticatodului tubului Coolidge. Se încălzeşte filamentul cu curent alternativ de la un transformator de 220 V/12 V cu izolaţie de 200 KV, după care se aplică o diferenţă de potenţial anod -catod de 10 KV c.c.comandată cu autotransformatorul (A.Tr).

Se fixează spectrometrul Cauchois cu fanta către fasciculul de radiaţii X. Cu ajutorul unui motoraş, contorul G.M. se deplasează cu fanta de intrare după cercul de rază R/2 în timp ce inscriptorul, cuplat la instalaţia de numărare din integrator, înregistrează spectrul (linia K_α şi K_β) caracteristic al cromului.

Se repereazã linia K_α cu ajutorul contorului şi se micşorează treptat diferenţa de potenţial anod-catod prin micşorarea tensiunii de alimentare de la reţea cu ajutorul autotransformatorului ; pentru fiecare diferenţă de potenţial V_i de acelea se notează deviaţiile I_i de la inscriptor. Se reprezintă grafic mărimea deviaţiei indicatorului inscriptorului, I_i, funcţie de V_i şi se extrapolează V_{oi} pentru $I_{oi} = 0$. Se repetă apoi operaţiile precedente pentru linia K_β a cromului.

Cunoscînd $\lambda_{K_\alpha} = 2{,}29$ Å şi $\lambda_{K_\beta} = 2{,}09$ Å, cu ajutorul relaţiei $h = \frac{e V_o \lambda_{min}}{c}$, se calculează, pentru fiecare pereche (V_o, λ_{min}), constanta lui Planck şi apoi se calculează eroarea δh :

$$\delta h = \left[\frac{\delta \lambda_{min}}{\lambda_{min}} + \frac{\delta V}{V} \right] \bar{h}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. PROPRIETATI ELECTRICE SI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

13. Determinarea momentului de dipol electric din măsurători de polarizaţie şi refracţie molară

a. Polarizaţia moleculelor

Procesele care au loc în dielectrici, sub acţiunea unui cîmp electric, sînt înglobate sub denumirea generală de polarizare. Dacă un gaz sau un lichid este plasat într-un cîmp electric extern $\vec{E}$, sarcinile pozitive ale moleculelor sînt deplasate în sensul cîmpului iar sarcinile negative, în sens invers. Ca urmare a separării sarcinilor, molecula se comportă ca un dipol (indus) al cărui moment electric este :

$$\vec{p}_i = e.\vec{r} \qquad \text{IV.1}$$

unde e este valoarea absolută a sarcinii iar r- distanţa dintre centrul sarcinii pozitive şi centrul sarcinii negative. Admiţînd o distribuţie continuă de dipoli electrici, putem defini polarizaţia de deplasare $\vec{P}_d$. Ea este o mărime numeric egală cu momentul de dipol electric al unităţii de volum şi se poate scrie sub forma:

$$\vec{P}_d = \vec{P}_{el} + \vec{P}_{at} \qquad \text{IV.2}$$

Primul termen (P_{el}- polarizaţia electronică) se referă la deplasarea, în cîmp, a electronilor faţă de mediu, iar termenul al doilea (P_{at} - polarizaţie atomică) se referă la deplasarea unui ion faţă de ceilalţi ioni. In general $\vec{P}_{at}$ este mult mai mic decît $\vec{P}_{el}$.

$P_{at} << P_{el}$

Polarizaţia de deplasare o putem exprima prin relaţie :

$$\vec{P}_d = (\varepsilon - \varepsilon_o)\vec{E} \qquad \text{IV.3}$$

unde ε_o este permitivitatea vidului ($\varepsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F.m^{-1}) iar ε este permitivitatea absolută a substanţei. Dar aceeaşi polarizaţie o mai putem exprima şi în alt mod. Notăm cu N numărul de molecule din unitatea de volum a substanţei care se găseşte în cîmp. Momentul indus al unei molecule îl putem scrie sub forma :

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_L \qquad \text{IV.4}$$

unde α este polarizabilitatea electrică, care, pentru molecule izotrope, este o constantă, iar $\vec{E}_L$ este cîmpul electric local care acţionează asupra moleculei. El diferă de cîmpul aplicat $\vec{E}$ datorită prezenţei moleculelor polarizate. Polarizaţia $\vec{P}_d$ este

$$\vec{P}_d = N \cdot \alpha \cdot \vec{E}_L \qquad \text{IV.5.}$$

Dacă se calculează cîmpul local $\vec{E}_L$, se obţine, pentru polarizaţie, expresia :

$$\vec{P}_d = N \alpha \frac{\vec{E}}{3} (\varepsilon_r + 2) \qquad \text{IV.6.}$$

ε_r - fiind permitivitatea relativă a substanţei. Polarizaţia de deplasare nu depinde de temperatură. Din relaţiile IV.3 şi IV.6 obţinem :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \cdot \alpha}{3} \qquad \text{IV.7.}$$

Dacă înlocuim $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_o$, obţinem :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N \cdot \alpha}{3 \varepsilon_o} \qquad \text{IV.8}$$

relaţie care exprimă legătura între permitivitatea mediului şi polarizabilitatea acestuia.

Notînd cu ρ densitatea substanţei, cu $\mathcal{N}$ numărul lui Avogadro şi cu M, masa molară, avem :

$$N = \frac{\mathcal{N}}{M} \cdot \rho \qquad \text{IV.9}$$

Introducem această expresie în relaţia IV.8 şi definim polarizaţia de deplasare :

$$\mathcal{P}_d = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\mathcal{N}\alpha}{3\varepsilon_0} \qquad \text{IV.10}$$

Aceasta este relaţia lui Clausius-Mosotti. Mărimea $\mathcal{P}_d$ se exprimă în $m^3/kmol$.

Există unele molecule care posedă un moment dipolar permanent (molecule polare). In absenţa cîmpului electric, aceste momente dipolare sînt dispuse dezordonat şi, în medie, un element de volum are un moment nul. Cînd aceste molecule sînt plasate într-un cîmp electric, are loc o orientare a dipolilor permanenţi. In cazul acestor molecule definim o polarizaţie de orientare $\vec{P}_o$. Efectul de orientare este perturbat de agitaţia termică deci polarizaţia de orientare depinde de temperatură.

Polarizaţia, în direcţia cîmpului $\vec{E}$, este :

$$\vec{P}_E = \frac{1}{3} \cdot \frac{N \cdot p^2}{k\,T} \cdot \vec{E}_L \qquad \text{IV.11}$$

unde $\vec{p}$ este momentul permanent al moleculei iar $\vec{E}_L$ este cîmpul local care acţionează asupra moleculei. Calculînd cîmpul local, putem exprima polarizaţia molară de orientare prin relaţia :

$$\mathcal{P}_o = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon + 2\varepsilon_o} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_o} \cdot \frac{p^2}{3\,kT} \qquad \text{IV.12}$$

Polarizaţia indusă este prezentă atît în cazul moleculelor polare cît şi în cazul moleculelor nepolare. Deci în cazul moleculelor polare, polarizaţia trebuie scrisă sub forma :

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_d + \mathcal{P}_o = \mathcal{P}_{el} + \mathcal{P}_{at} + \frac{N\alpha}{3\varepsilon_o} \cdot \frac{p^2}{3\,kT} \qquad \text{IV.13}$$

Permitivitatea electrică se poate determina folosind instalaţii cu circuite oscilante. Frecvenţa ν a unui circuit oscilant depinde de capacitatea C şi inductanţa L a elementelor lui, după relaţia :

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\,C}}$$

deci modificările capacităţii circuitului conduc la modificări ale frecvenţei de oscilaţie. Se măsoară variaţia capacităţii compensată cu ajutorul unui condensator variabil şi de aici se determină permitivitatea electrică. In figura IV.1 prezentăm schema de principiu a unui decametru (dielcometru) folosit în acest scop. Anodul tubului electronic este legat la un circuit oscilant iar grila, la un cuarţ care oscilează pe frecvenţa fixă de 7 MHz. In circuitul oscilant legat la anod se introduce o capacitate varia-

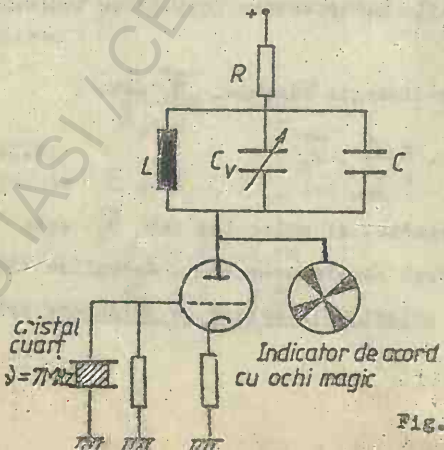


Fig.IV.1

bilă C_v cu ajutorul căreia se poate egala frecvenţa circuitului din anod cu cea a oscilatorului cu cuarţ. In paralel cu condensatorul variabil al circuitului anodic se leagă celula de măsurat a cărei capacitate C variază în funcţie de conţinutul acestei celule (aer, benzen, soluţii de diferite concentraţii).Cînd circuitul oscilant din anodă este la rezonanţă cu oscilatorul cu cuarţ, curentul anodic este minim . Tensiunea maximă din anod este pusă în evidenţă cu ochiul magic care, în această situaţie, prezintă o deschidere maximă (Fig. IV. 2).

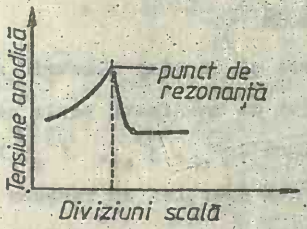


Fig.IV. 2

Pentru determinarea permitivităţii electrice este necesar să se facă o măsurătoare cu celula goală şi una cu celula plină cu substanţa de studiat. De fiecare dată se realizează condiţia de rezonanţă cu ajutorul condensatorului variabil şi din cele două citiri ale capacităţii condensatorului variabil, calculăm valoarea permitivităţii electrice folosind relaţia pe care o justificăm mai jos.

Se realizează rezonanţa în aer,benzen şi soluţii de acetonă în benzen cu diferite concentraţii. In aceste trei situaţii, frecvenţa circuitului oscilant din anodă(egală cu frecvenţa oscilatorului cu cuarţ) se scrie sub forma :

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C_{va}+C)}} ; \quad \nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C_{vb}+\varepsilon_{rb}C)}} ; \quad \nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C_{vi}+\varepsilon_{ri}C)}}$$

Rezultă:

$$C_{va} - C_{vb} = (\varepsilon_{rb}-1)C \quad \text{şi} \quad C_{va} - C_{vi} = (\varepsilon_{ri}-1)C$$

de unde

$$\varepsilon_{ri}-1 = \frac{C_{va}-C_{vi}}{C} = \frac{C_{va}-C_{vi}}{C_{va}-C_{vb}}(\varepsilon_{rb}-1)$$

sau, ţinînd seama că $\varepsilon_{rb} = 2,28$,

$$\varepsilon_{ri} = 1 + 1{,}28 \frac{v_a \quad v_i}{C_{v,a} - C_{v,b}} \qquad \text{IV.14a}$$

Diferenţa capacităţilor condensatorului variabil este proporţională cu diferenţa numărului de diviziuni a scalei condensatorului, deci vom folosi relaţia :

$$\varepsilon_{ri} = 1 + 1{,}28 \frac{d_a - d_i}{d_a - d_b} \qquad \text{IV.14}$$

unde prin d_a, d_i, d_b s-a notat numărul de diviziuni corespunzător capacităţilor $C_{v,a}$, $C_{v,i}$, $C_{v,b}$.

b. Refracţia molară

Polarizaţia moleculelor se produce şi în cîmp electric alternativ. La frecvenţe joase ale cîmpului se manifestă toate cele trei componente ale polarizaţiei molare ($\mathcal{P}_{el}$, $\mathcal{P}_{at}$, $\mathcal{P}_o$). La frecvenţe mai dipolii moleculari, datorită inerţiei, nu reuşesc să urmeze alternanţele rapide ale cîmpului şi ca urmare polarizaţia molară începe să scadă pe măsură ce frecvenţa cîmpului creşte. Pentru frecvenţe corespunzătoare domeniului vizibil sau ultraviolet, devine neglijabilă contribuţia termenilor $\mathcal{P}_o$ şi $\mathcal{P}_{at}$ rămînînd doar polarizaţia electronică. Rezultă deci că pentru acest domeniu polarizaţia molară se reduce, practic, la polarizaţia electronică.

Permitivitatea unei substanţe (pentru medii transparente) este legată de indicele de refracţie prin relaţia :

$$\varepsilon_r = n^2$$

Inlocuind, în ecuaţia IV.10, permitivitatea relativă prin n^2, obţinem refracţia molară:

$$\mathcal{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \mathcal{P}_{el} \qquad \text{IV.15}$$

Refracţia molară, ca şi polarizaţia, este o măsură pentru volumul propriu al moleculelor. Ea se exprimă în $m^3/kmol$.

c. Determinarea momentului de dipol electric la moleculele de acetonă prin metoda soluţiilor diluate

Folosind relaţia IV.13, putem exprima momentul de dipol permanent prin expresia :

$$p = \sqrt{\frac{9\varepsilon_o kT}{\pi}\left[\mathcal{P} - (\mathcal{P}_{el} + \mathcal{P}_{at})\right]} \qquad \text{IV.16}$$

Dar $\mathcal{P}_{at}$ este foarte mic în raport cu $\mathcal{P}_{el}$ şi se poate neglija. In aceste condiţii relaţia IV.16 devine :

$$p = \sqrt{\frac{9\varepsilon_o kT}{\pi}\left[\mathcal{P} - \mathcal{R}\right]} \qquad \text{IV.17}$$

unde :

$$\mathcal{P} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \qquad \text{IV.18}$$

In cele ce urmează vom folosi, pentru determinarea momentului de dipol, polarizaţia specifică şi refracţia specifică, date de relaţiile :

$$\mathcal{P}^x = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \qquad \text{IV.19}$$

$$\mathcal{R}^x = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \qquad \text{IV.20}$$

Măsurătorile se efectuează pe o substanţă polară (acetonă) dizolvată într-un solvent nepolar (benzen). Dacă între moleculele substanţei dizolvate nu se exercită interacţii, polarizaţia şi refracţia sînt aditive. Acesta este însă un caz ideal.

La concentraţii mari ale substanţei polare, determinările sînt mult efectate de cuplajul electric între dipoli. Pentru înlăturarea acestui efect, se foloseşte extrapolarea grafică la diluţie infinită (concentraţie zero), în special pentru polarizaţie, cînd interacţiunile între dipoli sînt neglijabile. In cazul amestecului binar (benzen (1) - acetonă (2))

$$\mathcal{P}^{*}_{1,2} = \chi_1 \mathcal{P}^{*}_{1} + \chi_2 \mathcal{P}^{*}_{2} \qquad \text{IV.21}$$

$$\mathcal{R}^{*}_{1,2} = \chi_1 \mathcal{R}^{*}_{1} + \chi_2 \mathcal{R}^{*}_{2} \qquad \text{IV.22}$$

unde :

$\mathcal{P}^{x}_{1,2}$ = polarizaţia specifică a soluţiei

$\mathcal{R}^{x}_{1,2}$ = refracţia specifică a soluţiei

$\mathcal{P}^{x}_{1}, \mathcal{P}^{x}_{2}$ = polarizaţii specifice ale componentelor

$\mathcal{R}^{x}_{1}, \mathcal{R}^{x}_{2}$ = refracţii specifice ale componentelor

χ_1, χ_2 = fracţiile procentuale (în volum) ale componentelor

Din relaţiile IV.21 şi IV.22 se deduc valorile polarizaţiei specifice şi refracţiei specifice a substanţei disolvate (acetonă).

$$\mathcal{P}^{x}_{2} = \frac{\mathcal{P}^{x}_{1,2} - \chi_1 \mathcal{P}^{x}_{1}}{\chi_2} \qquad \text{IV.23}$$

$$\mathcal{R}^{x}_{2} = \frac{\mathcal{R}^{x}_{1,2} - \chi_1 \mathcal{R}^{x}_{1}}{\chi_2} \qquad \text{IV.24}$$

Se măsoară constanta dielectrică şi indicele de refracţie ale soluţiilor de concentraţii diferite şi se calculează $\mathcal{P}^{x}_{1,2}$ şi $\mathcal{R}^{x}_{1,2}$ pe baza relaţiilor IV.19 şi IV.20. Tot pe baza relaţii-

lor IV.19-IV.20 se calculează P_1^x şi R_1^x pentru benzen, pentru care se măsoară constanta dielectrică şi indicele de refracţie. Cu ajutorul relaţiilor IV.23 şi IV.24 se calculează P_2^x şi R_2^x pentru acetonă.

Dacă valorile polarizaţiei şi ale refracţiei soluţiilor de concentraţii diferite (2%, 4%, 6% etc.) au fost corect determinate, se înscriu pe o curbă ce poate fi uşor extrapolată, pe cale grafică, la diluţie infinită. (Se reprezintă grafic valorile lui P_2^x şi R_2^x în funcţie de concentraţie şi se continuă curba pînă ce intersectează ordonata)..

UNIV. "BABEŞ-BOLYAI" CLUJ BIBL. CENTRALĂ

Modul de lucru

Se măsoară indicele de refracţie pentru diferite concentraţii cu ajutorul refractometrului Abbè şi se determină refracţia specifică corespunzătoare cu ajutorul formulei IV.20. Se determină R_2^x cu ajutorul formulei IV.24 şi se completează datele din tabel.

Tabel de date

χ_2	ρ	n	$R_{1,2}^x$ (rel.IV.20)	χ_1	R_2^x (rel.IV.24)	R_1^x

Se trasează curba $R_2^x = f(\chi_2)$ şi se extrapolează pentru concentraţie de 0%. Se determină astfel valoarea lui $R_{2,0}^x$.

Se determină permitivitatea electrică relativă ε_r pentru concentraţii date, folosind determinările experimentale şi relaţia IV.14, se calculează polarizaţia specifică corespunzătoare (rel.IV.19) iar pe baza relaţiei IV.23 se calculează P_2^x apoi se completează tabelul de mai jos.

Concentraţia d_i	$\frac{d_a - d_i}{d_a - d_b}$	ε_r	$\mathcal{P}^x_{1,2}$	$\mathcal{P}^x_2$

Se trasează curba $\mathcal{P}^x_2 = f(\chi_2)$ şi se extrapolează pentru concentraţia zero. Se determină astfel $\mathcal{P}^x_{2,0}$ corespunzător acesteia.

Se calculează momentul de dipol electric permanent al moleculei de acetonă

$$p = \sqrt{\frac{9\,\varepsilon_0\,k\,T}{\pi}\,(\mathcal{P}^x_{2,0} - \mathcal{R}^x_{2,0})\,M_2}$$

ANEXA

Permitivitatea electrică se poate determina şi prin metoda în punte care se bazează pe principiul egalării capacităţilor din cele două braţe ale punţii. Se utilizează o punte de capacităţi după cum este indicat în figura IV.3. Capacităţile C_1, C_2, C_3 sînt fixe iar C_v este variabilă. Paralel cu aceasta se conectează celula dielcometrică C. Introducînd soluţii de diferite concentraţii în celulă, în care se găseşte un condensator, se schimbă permitivitatea electrică a mediului dintre plăcile condensatorului şi prin urmare se schimbă capacitatea C a acestuia. Pentru a menţine echilibrul în punte, va fi necesar ca orice modificare a lui C să fie însoţită de o modificare, de aceeaşi mărime dar de sens contrar,

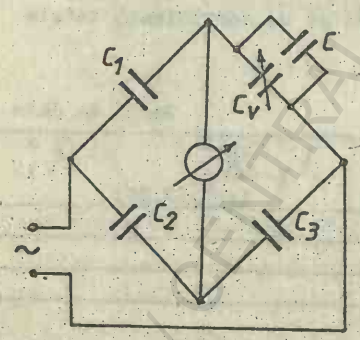


Fig.IV.3

a lui C_v. In acest fel variaţia capacităţii condensatorului C_v constituie o măsură a variaţiei capacităţii celulei dielcometrice.

Se echilibrează puntea cînd în cuva de măsură se găseşte aer ($\varepsilon_r \simeq 1$). Notăm cu $C_{v,a}$ capacitatea variabilă din aparat iar cu C capacitatea cuvei în aer. La echilibru este satisfăcută relaţia :

$$(C_{v,a} + C) \cdot C_2 = C_1 \cdot C_3$$

Dacă în cuva de măsură se introduce benzen şi se echilibrează din nou puntea, se obţine relaţia :

$$(C_{v,b} + \varepsilon_{r,b} \cdot C) \cdot C_2 = C_1 \cdot C_3$$

Rezultă că :

$$C_{v,a} - C_{v,b} = (\varepsilon_{r,b} - 1) \cdot C$$

Dar $\varepsilon_{r,b} = 2,28$ deci :

$$C = \frac{C_{v,a} - C_{v,b}}{1,28}$$

Repetînd măsurătorile pentru o probă oarecare cu permitivitatea relativă ε_{ri} se obţine :

$$\varepsilon_{ri} - 1 = \frac{C_{v,a} - C_{v,i}}{C}$$

sau

$$\varepsilon_{ri} = 1 + 1,28 \frac{C_{v,a} - C_{v,i}}{C_{v,a} - C_{v,b}}$$

Înlocuim diferenţa capacităţilor condensatorului variabil cu diferenţa numărului de diviziuni ale scalei condensatorului şi obţinem, pentru permitivitatea electrică, relaţia :

$$\varepsilon_{ri} = 1 + 1{,}28\,\frac{d_a - d_i}{d_a - d_b} \quad .$$

Prin d_a, d_b, d_i s-a notat numărul de diviziuni corespunzătoare capacităţilor condensatorului variabil $C_{v,a}$, $C_{v,b}$, $C_{v,i}$.

OBSERVAŢIE

Pentru calcularea densităţii soluţiilor se consideră volumele celor două componente, aditive şi în acest caz se poate scrie :

$$\rho_{1,2} = \frac{V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2}{V_1 + V_2} \quad .$$

14. Birefringenţa electrică. Determinarea constantei Kerr la unele molecule

a. Anizotropia de polarizabilitate

Dacă un gaz (sau un lichid) este plasat într-un cîmp electric $\vec{E}$, sarcinile pozitive ale moleculelor sînt deplasate în sensul cîmpului iar sarcinile negative în sens invers; molecula se comportă ca un dipol avînd momentul dipolar indus,

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_L \qquad \text{IV.25}$$

unde α este polarizabilitatea electrică, iar $\vec{E}_L$ este cîmpul care acţionează efectiv asupra moleculei. Pentru molecule i
tropă, α este o mărime scalară iar pentru molecule anizotr

este un tensor cu componentele :

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \qquad \text{IV.26}$$

care caracterizează capacitatea moleculelor de a se polariza după diferite direcţii sub acţiunea cîmpului electric. Acest tensor este simetric ($\alpha_{12} = \alpha_{21}$, $\alpha_{23} = \alpha_{32}$, $\alpha_{31} = \alpha_{13}$) deci este caracterizat prin şase componente. Dacă alegem un sistem de axe, mobil, legat de moleculă, în aşa fel încît componentele nediagonale să se anuleze, componentele momentului de dipol indus se pot scrie sub forma :

$$\begin{aligned} p_x &= \alpha_x E_x \\ p_y &= \alpha_y E_y \\ p_z &= \alpha_z E_z \end{aligned} \qquad \text{IV.27}$$

x, y, z fiind axele principale de polarizabilitate iar α_x, α_y α_z polarizabilităţile principale ale moleculelor.

Anizotropia de polarizabilitate se poate caracteriza cu ajutorul "Elipsoidului de polarizabilitate", semiaxele acestuia fiind polarizabilităţile principale. In cazul cînd $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$ elipsoidul de polarizabilitate devine un elipsoid de rotaţie în jurul axei oz. (fig.IV.4). In cazul cînd $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ (polarizabilitatea nu depinde de direcţie) elipsoidul polarizabilităţilor este înlocuit cu o sferă.

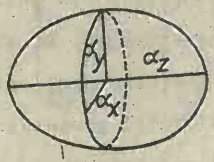


Fig.IV.4

Cunoaşterea polarizabilităţilor principale ale moleculelor prezintă o importanţă deosebită deoarece mărimea acestora contribuie la elucidarea unor probleme de structură moleculară. Determinarea explicită a polarizabilităţilor principale necesită trei relaţii care să le conţină. O relaţie ne este furnizată de polarizaţia molară de deplasare :

$$P_d = \frac{N\bar{\alpha}}{3\varepsilon_0} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$$

unde

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} \qquad \text{IV.28}$$

Pentru a obţine încă două relaţii, putem folosi fenomenul de depolarizare a luminii difuzate precum şi birefringenţa electrică (efect Kerr). In cazul moleculelor care prezintă două polarizabilităţi principale egale, sînt suficiente două relaţii, furnizate, de exemplu, de polarizaţia molară şi efectul Kerr.

b. Birefringenţa electrică (Efectul Kerr)

Efectul Kerr, pus în evidenţă în anul 1875 de J.M.Kerr, constă în apariţia unei anizotropii, la unele substanţe, sub acţiunea cîmpului electric. Substanţele introduse în cîmp primesc proprietăţile optice ale unui cristal uniax, avînd drept axă optică, direcţia cîmpului electric. Birefringenţa care apare într-un mediu sub acţiunea unui cîmp electric uniform $\vec{E}$, este diferenţa între indicele de refracţie $n_{\parallel}$ al substanţei (rază extraordinară - vibraţii paralele cu cîmpul) şi indicele de refracţie $n_{\perp}$ (rază ordinară - vibraţii perpendiculare la cîmp). Experienţa arată că, pentru o radiaţie dată, diferenţa

$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ a celor doi indici de refracţie principali, este legată de intensitatea cîmpului electric printr-o relaţie de forma :

$$\Delta n = B\, n\, E^2 \qquad \text{IV.29}$$

unde n este indicele de refracţie al mediului în absenţa cîmpului electric iar B este constanta Kerr a substanţei studiate pentru o lungime de undă λ dată.

Explicaţia fenomenului la scară microscopică este următoarea. Sub influienţa cîmpului electric, moleculele primesc un moment indus. Ele tind să se orienteze astfel încît axa de maximă polarizabilitate (α_z) să fie paralelă cu cîmpul. Ca urmare, indicele de refracţie va fi maxim în această direcţie iar constanta $B = \frac{\Delta n}{n\, E^2}$ este pozitivă. Dacă molecula are moment de dipol propriu $\vec{p}$, acesta se va orienta paralel cu cîmpul. Dacă direcţia lui $\vec{p}$ este şi direcţia polarizabilităţii maxime ($\alpha_z \parallel \vec{p}$) atunci $n_{\parallel} > n_{\perp}$ iar constanta Kerr este pozitivă. Un exemplu, în acest sens, îl constituie molecula clorurii de metil, pentru care polarizabilitatea este maximă în direcţia atomului de clor (figura IV.5.a), direcţie în care este orientat şi momentul de dipol propriu $\vec{p}$. Dacă însă polarizabilitatea este mai mare într-o direcţie diferită de direcţia lui $\vec{p}$, de exemplu perpendiculară la $\vec{p}$, atunci $n_{\parallel} < n_{\perp}$ şi constanta B

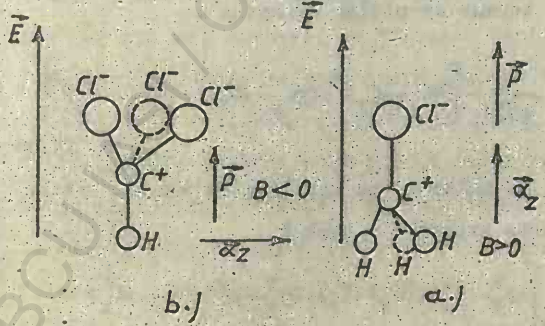


Fig.IV.5

este negativă. Un exemplu îl constituie molecula de cloroform pentru care momentul rezultant este dirijat în direcţia legăturii C - H, iar polarizabilitatea este maximă în planul atomilor de clor, perpendicular deci pe direcţia momentului dipolar $\vec{p}$ (fig. IV.5.b). Rezultă că la substanţe nepolare constanta Kerr este totdeauna pozitivă deoarece sub acţiunea cîmpului moleculele se orientează astfel încît polarizabilitatea lor principală, cea mai mare, să fie paralelă cu cîmpul. La moleculele polare se produce o orientare a momentului dipolar, paralel cu cîmpul. Datorită acestui fapt constanta Kerr va fi pozitivă sau negativă în funcţie de orientarea reciprocă a momentului dipolar şi a polarizabilităţii maxime.

c. Legătura între constanta Kerr şi polarizabilităţile principale ale moleculelor

Din teorie rezultă că constanta Kerr se poate reprezenta ca o sumă a doi termeni : B_1 legat de polarizarea proprie a moleculelor şi B_2 determinat de orientarea dipolilor permanenţi. Pentru primul termen se obţine expresia :

$$B_1 = \frac{\pi}{15} \cdot \frac{N}{kT} \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2 \right] \qquad \text{IV.30}$$

unde N este numărul de molecule pe unitatea de volum. Pentru B_2 se obţine următoarea expresie generală :

$$B_2 = \frac{\pi}{15} \frac{N}{k^2T^2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[(p_x^2 - p_y^2)(\alpha_x - \alpha_y) + (p_y^2 - p_z^2)(\alpha_y - \alpha_z) + (p_z^2 - p_x^2)(\alpha_z - \alpha_x) \right] \qquad \text{IV.31}$$

$p^2[\alpha_x - \alpha_y] - p^2(\alpha_y - \alpha_z)$

unde $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ sînt (ca şi la B_1) polarizabilităţile principale ale moleculei iar p_x, p_y, p_z sînt mărimile componentelor momentului electric $\vec{p}$ al moleculei, adică proiecţiile mărimii $\vec{p}$ pe axele unui sistem de coordonate legat de moleculă.

În cazul în care direcţia momentului de dipol al moleculei coincide cu direcţia unei axe principale, de exemplu , $p_z = p$ iar $p_x = p_y = 0$, expresia (IV.31) devine :

$$B_2 = \frac{\pi}{15} \frac{N}{k^2 T^2} p^2 \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} (2\alpha_z - \alpha_y - \alpha_x) \quad . \qquad \text{IV.31.a}$$

d. Determinarea constantei Kerr si a polarizabilităţilor principale la molecula de benzen

Metoda şi instalaţia de măsură

Efectul Kerr se studiază cu dispozitive experimentale de tipul celui schiţat în figura IV.6. Sursa S împreună cu monocromatorul M (se pot folosi şi filtre) furnizează un fascicul de lumină monocromatică. Pentru a se obţine un fascicul îngust şi cît mai paralel, se folosesc fante de lumină (F_1, F_2, F_3). Cuva Kerr (C) este aşezată între doi **polarizori** , N_1 şi N_2, orientaţi la extincţie şi făcînd un unghi de 45^0 cu cîmpul electric aplicat. Polarizorul (N_1) şi analizorul (N_2) pot fi rotiţi în jurul axului orizontal. Solidar cu analizorul, se fixează un disc gradat prevăzut cu vernier. Pentru măsurători se poate folosi un galvanometru (G) **montat** în circuitul anodic al unui fotomultiplicator, al cărui domeniu de sensibilitate conţine lungimea de undă cu care se lucrează.

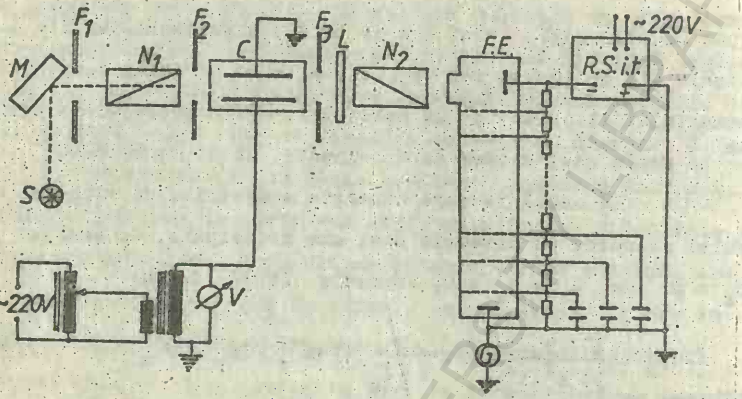


Fig.IV.6

Birefringenţa se poate măsura în felul următor. Fasciculul de lumină monocromatică, polarizat liniar, la 45° faţă de direcţia cîmpului electric, se propagă paralel cu suprafaţa celor doi electrozi, plani şi paraleli, introduşi în substanţa de studiat. Dacă analizorul este aşezat la extincţie faţă de polarizor, la ieşirea din fotomultiplicator se înregistrează un curent

$$I' = k_1 I_o + I_{obs} \qquad \text{IV.32}$$

unde k_1 este o constantă ce caracterizează imperfecţiunea montajului optic şi care depinde de lungimea de undă a luminii utilizate, I_o este curentul la ieşirea din fotomultiplicator, în absenţa fenomenului, nicolii fiind consideraţi paralleli iar I_{obs} este curentul de întuneric al fotomultiplicatorului. La aplicarea cîmpului electric între electrozi, apare o diferenţă de drum $\delta = l\Delta n$ între raza extraordinară şi cea ordinară, iar la ieşirea din fotomultiplicator se înregistrează curentul :

$$I = I' + I_0 \sin^2\left(\pi \frac{l \Delta n}{\lambda}\right) \qquad \text{IV.33}$$

l fiind lungimea coloanei de lichid traversată de fasciculul luminos. Rotind nicolul analizor, în absenţa cîmpului, cu un unghi φ în aşa fel încît galvanometrul să indice acelaşi curent I', se găseşte relaţia :

$$\varphi = \pi \frac{l \Delta n}{\lambda} \qquad \text{IV.34}$$

Pentru unghiuri mici se înregistrează o variaţie de curent proporţională cu pătratul birefringenţei (cazul detecţiei pătratice)

$$I_1 = k_1 \cdot \Delta n^2 \qquad \text{IV.35}$$

iar la unghiuri mari, variaţia de curent este direct proporţională cu birefringenţa (cazul detecţiei liniare)

$$I_2 = k_2 \cdot \Delta n \qquad \text{IV.36}$$

Pentru măsurarea unei birefringenţe mici putem folosi detecţia liniară dacă pe lîngă fenomenul Kerr de studiat introducem o birefringenţă suplimentară avînd acelaşi semn cu birefringenţa de studiat. Aceasta se realizează cu ajutorul unei lame de sticlă aşezată în calea fasciculului de lumină şi comprimată după direcţia paralelă cu cîmpul electric. Lama de sticlă astfel comprimată prezintă o birefringenţă pozitivă ca şi benzenul (în cazul de faţă) şi prin cumulare, se obţine un astfel de unghi încît detecţia să fie liniară.

Determinări experimentale

In lucrarea de laborator se determină constanta Kerr şi polarizabilităţile principale pentru moleculele de benzen

(molecule nepolare). In cazul benzenului

$$\alpha_x = \alpha_y > \alpha_z$$

$$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_x + \alpha_z}{3} \quad ; \quad 2\alpha_x + \alpha_z = 3\bar{\alpha}$$

dar

$$\bar{\alpha} = \frac{3\varepsilon_0 \mathcal{P}}{\mathcal{N}} \quad \text{unde} \quad \mathcal{P} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad ; \quad \varepsilon_r = n^2$$

deci

$$2\alpha_x + \alpha_z = \frac{9\varepsilon_0 \mathcal{P}}{\mathcal{N}} \qquad \text{IV.37}$$

unde M este masa unui kilomol iar ρ densitatea benzenului.

Constanta Kerr se calculează cu ajutorul relaţiilor

$$\Delta n = \varphi \frac{\lambda}{\pi \ell}$$

unde φ este măsurat în radiani

şi

$$B_1 = \frac{\Delta n}{n \cdot E^2} \quad .$$

Dar

$$B_1 = \frac{\pi}{15} \cdot \frac{N}{kT} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} 2(\alpha_x - \alpha_z)^2$$

unde N este numărul de molecule din unitatea de volum ($N = \frac{\mathcal{N}}{M} \cdot \rho$), rezultă că

$$(\alpha_x - \alpha_z)^2 = \frac{B_1}{\frac{2\pi}{15} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{N}{kT} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}} \qquad \text{IV.38}$$

Din ecuaţiile IV.37 şi IV.38 se calculează α_x, α_y, α_z şi se completează tabelul de date indicat mai jos :

Substanţa	n	ε_r	M (kg/kmol)	ρ (kg/m^3)	$\mathcal{P}$ (m^3/kmol)	$\bar{\alpha}$ (F.m^2)

Substanţa	λ_m	φ (grade)	φ (rad)	Δn	$N(m^{-3})$	T(k)	B_1	α_x	α_y	α_z

15. Determinarea susceptibilităţii magnetice la lichide diamagnetice şi la unele săruri în soluţie

a. Susceptibilitatea magnetică

Pentru caracterizarea stării magnetice a unei substanţe (probă macroscopică) se foloseşte magnetizaţia $\vec{M}$ care este o mărime numeric egală cu momentul magnetic al unităţii de volum. Fie $\vec{H}$ cîmpul magnetic în care este plasată substanţa de studiat. Inducţia magnetică $\vec{B}$ este :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \qquad \text{IV.39}$$

unde μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului. Susceptibilitatea magnetică este definită ca :

$$\chi = \frac{M}{H} \cdot \qquad \text{IV.40}$$

Ţinînd seama de relaţia IV.39 rezultă :

$$\chi = \frac{B}{\mu_0 H} - 1 \cdot \qquad \text{IV.41}$$

Raportul între B şi $\mu_0 H$ defineşte permeabilitatea magnetică relativă

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 H} = \chi + 1 \qquad \text{IV.42}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$\chi = \mu_r - 1 \qquad \text{IV.43}$$

Substanţele cu o susceptibilitate magnetică negativă se numesc diamagnetice iar substanţele cu susceptibilitate magnetică pozitivă se numesc paramagnetice.

Teoria elementară a paramagnetismului, elaborată de Langevin, conduce la următoarea expresie pentru magnetizaţie :

$$M = \frac{N \mathcal{M}^2 B}{3 kT} \qquad \text{IV.44}$$

unde N este numărul de sisteme atomice (atomi, molecule, ioni) din unitatea de volum, $\vec{\mathcal{M}}$ - este momentul magnetic permanent al atomului sau moleculei, T - temperatura absolută iar k - constanta lui Boltzmann.

Din relaţiile IV.40 şi IV.44, se obţine, pentru susceptibilitatea paramagnetică, expresia :

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{N \mathcal{M}^2 \mu_o}{3 kT} \qquad \text{IV.45}$$

care este pozitivă şi depinde de temperatură. Dacă înmulţim cu volumul molar, obţinem susceptibilitatea paramagnetică molară:

$$\chi_{mol} = \frac{\mathcal{N} \mathcal{M}^2 \mu_o}{3 kT} \qquad \text{IV.46}$$

unde $\mathcal{N}$ este numărul lui Avogadro.

Determinînd experimental susceptibilitatea paramagnetică a unei substanţe, se poate obţine, prin calcul, momentul magnetic propriu al atomilor sau moleculelor substanţei respective.

6. Determinarea experimentală a susceptibilităţii magnetice la acetonă, benzen şi sulfat de nichel precum şi momentul magnetic al moleculei SO_4Ni

Susceptibilitatea unui lichid sau a unui compus în soluţie se poate determina studiind acţiunea cîmpului magnetic asupra probei de studiat cînd aceasta se găseşte plasată între polii unui electromagnet (cîmp neuniform). Soluţiile diamagnetice sînt respinse spre regiunea unde inducţia este mai mică iar cele paramagnetice sînt atrase spre regiunea cu inducţia maximă.

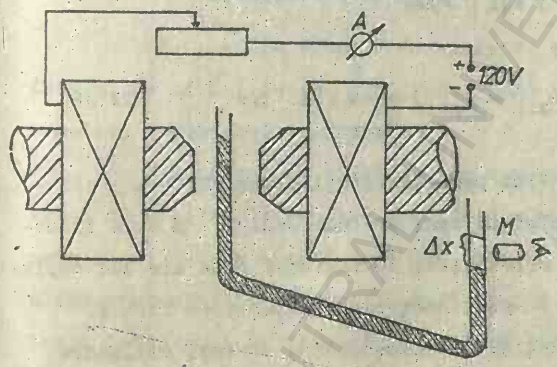


Fig.IV.7

Considerăm că proba de studiat se află într-un tub de sticlă în formă de U(Fig.IV.7). Un braţ al tubului este aşezat între polii unui electromagnet, cu meniscul lichidului de studiat în regiunea de inducţie maximă. Cînd se aplică un cîmp magnetic de inducţie B (la trecerea curentului prin electromagnet) se observă o denivelare a lichidului. Meniscul din cîmp se ridică sau se coboară, în funcţie de semnul susceptibilităţii probei de studiat, cu distanţa Δx. Denivelarea este $h = 2\,\Delta x$.

Pentru a calcula pe Δx sau denivelarea h ne folosim de faptul că variaţia lucrului mecanic efectuat de forţa magnetică este egală cu variaţia lucrului mecanic al forţei de greutate :

$$\Delta W_{magn} = \Delta W_{mec} \qquad \text{IV.47}$$

Pentru o deplasare Δx a meniscului în entreferul electromagnetului, variaţia energiei magnetice este [x] ; [xx] :

$$\Delta W_{magn} = \frac{1}{2} (\mu_{sol} - \mu_{aer}) H^2 . S. \Delta x$$

sau

$$\Delta W_{magn} = \frac{1}{2} (\mu_{sol} - \mu_{aer}) \frac{B^2}{\mu_{aer}^2} . S. \Delta x \qquad \text{IV.48}$$

unde μ_{sol} şi μ_{aer} sînt permeabilităţile magnetice a soluţiei, respectiv a aerului de deasupra meniscului, B este inducţia maximă în absenţa substanţei, în regiunea unde are loc deplasarea meniscului iar S este secţiunea coloanei de lichid.

Variaţia energiei mecanice pentru aceeaşi deplasare este :

$$\Delta W_{mec} = - m g(-\Delta x) = \rho . S . h. \Delta x g \qquad \text{IV.49}$$

unde h este denivelarea lichidului în tub. Inlocuind relaţiile IV.48 şi IV.49 în relaţia IV.47 se obţine :

$$\frac{1}{2} (\mu_{sol} - \mu_{aer}) \frac{B^2}{\mu_{aer}^2} . S. \Delta x = \rho . g.S.h. \Delta x$$

sau

$$\frac{1}{2} (\mu_{sol} - \mu_{aer}) \frac{B^2}{\mu_{aer}^2} = h . g. \rho \qquad \text{IV.50}$$

---

[x] E.Burzo - Fizica fenomenelor magnetice, vol.I, Ed. Acad. 1979

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum $h = 2\Delta x$ iar $\mu_{aer} \simeq \mu_o$, obţinem pentru susceptibilitatea probei de studiat, următoarea relaţie :

$$\chi_{sol} = \left(\frac{\mu_{sol}}{\mu_o} - 1\right) = \frac{4 \cdot \rho \cdot \varepsilon \cdot \mu_o \cdot \Delta x}{B^2} \qquad \text{IV.51}$$

μ_o este permeabilitatea vidului ($\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m).

Prin metoda indicată mai sus se va determina susceptibilitatea la acetonă şi benzen, lichide pure diamagnetice, precum şi la sulfatul de nichel ($SO_4Ni + 7\ H_2O$). In ultimul caz se va calcula, din susceptibilitate, momentul magnetic al moleculei respective.

Modul de lucru

Se prepară soluţii de diferite concentraţii ale sulfatului de nichel în apă (30%, 20%, 10%) ţinînd seama de formula completă a compusului studiat.

Se introduce lichidul pur sau soluţia de studiat în tubul de sticlă în ordinea crescîndă a concentraţiilor (unde este cazul) şi se aşează unul din braţele tubului în entreferul electromagnetului, în zona în care cîmpul este mai intens. Distanţa între poli se fixează cu o placă din material plastic (grosimea fiind impusă de secţiunea tubului) pentru a evita apropierea polilor la aplicarea cîmpului şi deci spargerea tubului.

Se repereză nivelul meniscului din braţul tubului aflat în afara cîmpului, se aplică cîmpul şi se citeşte distanţa cu care s-a deplasat meniscul cu ajutorul unui microscop prevăzut cu riglă ocular. Se calculează susceptibilitatea soluţiei cu ajutorul formulei IV.51.

Se fac mai multe determinări menţinînd concentraţia constantă şi variind cîmpul şi se calculează, în final, o susceptibilitate medie.

La o valoare constantă a cîmpului (de preferinţă o valoare mai mare) se determină susceptibilitatea pentru diferite concentraţii ale soluţiei de sulfat de Ni în apă, se reprezintă grafic şi se analizează rezultatele.

Experienţa a arătat că între susceptibilitatea soluţiei şi cea a substanţei dizolvate este valabilă regula de aditivitate :

$$\chi_{soluţie} = C_s \chi_{sare} + (1 - C_s)\chi_{H_2O}$$

unde χ_{sare} şi χ_{H_2O} sînt respectiv susceptibilitatea sării şi a apei iar C_s este concentraţia sării. Susceptibilitatea apei este :

$$\chi_{apă} = - 0,72 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi = - 9,04 \cdot 10^{-6} .$$

Pe baza relaţiei IV.46 să se determine momentul magnetic $\mathcal{M}$ pentru molecula de SO_4Ni.

Lichide diamagnetice **Tabel de date**

Nr. crt	Lichidul de studiat	I(A)	B(T)	$B^2(T^2)$	$\Delta x(m)$	$\rho \frac{kg}{m^3}$	χ
1.	Acetonă						
2.	Benzen						

Sulfat de nichel (SO_4Ni) în soluţie **Tabel de date**

Nr. crt.	I(A)	B(T)	$B^2(T^2)$	Concentraţia (%)	$\Delta x(m)$	$\rho\left(\frac{kg}{m^3}\right)$	$\chi_{sol.}$	$\chi_{substanţă}$
1.				20				
2.				10				

16. Rezonanța paramagnetică electronică de spin (R.E.S.). Tehnică experimentală și determinarea factorului giromagnetic de spin (g_s)

a. Momentul magnetic al electronului din atom

Proprietățile magnetice ale atomului sînt determinate de trei factori de bază; magnetismul orbital și de spin al electronului și magnetismul nuclear. Momentul magnetic orbital al electronului este dat de expresia :

$$\vec{\mathcal{M}}_\ell = -g_\ell \frac{e}{2m_o} \cdot \vec{p}_\ell$$

unde $\vec{p}_\ell$ este momentul cinetic orbital avînd mărimea

$$p_\ell = \sqrt{\ell(\ell+1)}\ \hbar \quad .$$

Rezultă

$$\vec{\mathcal{M}}_\ell = -g_\ell \mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)}\ \vec{u}_\ell \qquad \text{IV.52}$$

unde μ_B este magnetonul Bohr-Procopiu iar $\vec{u}_\ell$ este versorul momentului cinetic orbital:

$$\mu_B = \frac{e\,h}{4\pi m_o} \quad .$$

Mișcarea electronului în jurul axei proprii (mișcare de spin) este caracterizată de momentul cinetic de spin :

$$\vec{p}_s = \sqrt{s(s+1)}\ \hbar\ \vec{u}_s$$

unde $s = \frac{1}{2}$ este numărul cuantic de spin iar $\vec{u}_s$ este versorul spinului. Acestui moment cinetic îi este asociat un moment magnetic

$$\vec{\mathcal{M}}_s = -g_s \cdot \frac{e}{2\,m_o} \cdot \vec{p}_s$$

a cărui mărime este

$$\mathcal{M}_s = g_s \sqrt{s(s+1)}\,\mu_B \qquad \text{IV.53}$$

Momentul magnetic total al electronului din atom este suma vectorială :

$$\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_\ell + \vec{\mathcal{M}}_s$$

iar momentul magnetic efectiv (proiecţia momentului magnetic pe direcţia momentului cinetic $\vec{p}_j$) rezultă :

$$\vec{\mathcal{M}}_j = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}\,\vec{u}_j \quad .$$

b. Tranziţii de rezonanţă paramagnetică electronică de spin

Intr-un cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, atomul nu se poate orienta decît după anumite direcţii, în aşa fel încît proiecţia vectorului $\vec{p}_j = \hbar \sqrt{j(j+1)}\,\vec{u}_j$ să fie $m_j\hbar$, numărul cuantic m_j putînd lua toate valorile cuprinse între $-j$ şi $+j$, deci $2j+1$ valori. Proiecţia momentului magnetic total pe direcţia inducţiei este :

$$\mathcal{M}_{j(B)} = \mathcal{M}_j \cos(\pi - \theta) = - g_j \cdot \mu_B \cdot m_j$$

şi are valoarea maximă

$$|\mathcal{M}_{j(B)}|_{max} = j\, g_j \cdot \mu_B \quad .$$

θ este unghiul între direcţia momentului cinetic total $\vec{p}_j$ şi

$$\cos\theta = \frac{m_j}{\sqrt{j(j+1)}} \quad .$$

În cazul unui atom în stare fundamentală, cu un singur electron în starea s iar restul electronilor având spinii compensați și în cazul moleculelor, la care un singur electron are spin necompensat, adică un radical liber, momentul cinetic orbital este nul (L = 0); deci :

$$\mathcal{H}_{j(B)} = \mathcal{H}_{s(B)}$$

unde

$$\mathcal{H}_{s(B)} = g_s \cdot \mu_B \cdot m_s \quad . \qquad \text{IV.54}$$

Într-un cîmp magnetic, momentul magnetic de spin nu se poate orienta decît în două direcții; m_s poate lua doar valorile +1/2 și - 1/2 deoarece s = 1/2, fiind determinate, astfel, două stări magnetice staționare (subnivele magnetice) în care momentul magnetic execută mișcări de precesie în jurul inducției magnetice $\vec{B}$ (fig.IV.8) datorită cuplului care acționează asupra momentului.

Energia celor două nivele de orientare magnetică, determinate de interacțiunea momentului cu cîmpul magnetic de inducție $\vec{B}$, este :

$$W_m = -(\vec{\mathcal{H}}_s \cdot \vec{B}) = m_s \cdot g_s \cdot \mu_B \cdot B \qquad \text{IV.55}$$

unde $m_s = \pm 1/2$ și diferă între ele (fig.IV.9) prin cantitatea ΔW dată de relația :

$$\Delta W = g_s \cdot \mu_B \cdot B \cdot \Delta m_s \quad . \qquad \text{IV.56}$$

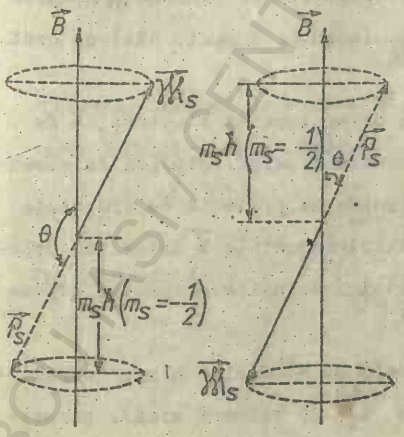


Fig.IV.8

Trecerea de la nivelul magnetic inferior la cel superior are loc în urma unui proces de absorbţie a unui foton cu energia egală cu ΔW şi frecvenţa :

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = g_s \frac{\mu_B \cdot B}{h} \qquad \text{IV.57}$$

Această tranziţie între subnivelele magnetice ale unui nivel electronic, are loc numai în cazul cînd asupra atomului, aflat în cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}$, acţionează un cîmp de radiofrecvenţă cu frecvenţa ν componenta magnetică perpendiculară pe inducţia magnetică $\vec{B}$. Revenirea de pe nivelul superior magnetic se face prin procese de relaxare, cînd electronul cedează surplusul de energie altui electron sau reţelei.

Fig.IV.9

Fenomenul se numeşte rezonanţă paramagnetică electronică sau rezonanţă de orientare de spin electronic. Pentru inducţii magnetice B relativ mici, frecvenţele de rezonanţă sînt de ordinul zecilor de MHz iar pentru inducţii B mari, sînt de ordinul GHz.

Fenomenul de rezonanţă paramagnetică electronică de spin (RES) comportă şi o interpretare clasică. Dipolul cu momentul magnetic $\vec{\mathcal{M}}_s$ execută o mişcare de precesie cu frecvenţa Larmor ν (IV.57) în jurul inducţiei magnetice $\vec{B}$ datorită cuplului care acţionează asupra momentului magnetic, momentul cuplului fiind $\vec{\Gamma} = (\vec{\mathcal{M}}_s \times \vec{B})$.

Dacă asupra atomului mai acţionează un al doilea cîmp, de radiofrecvenţă, de inducţie magnetică $\vec{B}_1$ (de valoare mică), perpendicular pe primul, mişcarea de precesie a momentului magnetic

în jurul lui $\vec{B}$ nu este perturbată decît în cazul cînd frecvenţa cîmpului de radiofrecvenţă este egală cu frecvenţa Larmor. In aceste condiţii oscilaţiile cîmpului de radiofrecvenţă fiind în fază cu mişcarea de precesie, la rezonanţă, momentul cuplului care acţionează asupra momentului magnetic în cîmpul de inductie magnetică $\vec{B}_1$ devine mai important şi acesta va executa mişcarea de precesie cu aceeaşi frecvenţă şi în jurul lui $\vec{B}_1$, ajungînd să aibă o astfel de orientare încît proiecţia lui să fie antiparalelă cu cîmpul static, orientare căreia îi corespunde o energie potenţială mai mare.

Lărgimea semnalului de rezonanţă este determinată în primul rînd de lărgimea naturală a nivelelor de orientare magnetică a atomului. Intr-o stare staţionară dată, fiecare atom poate avea o energie diferită de energia cea mai probabilă şi abaterea probabilă δW asupra energiei este legată de durata de viaţă a atomului în această stare, prin relaţia $\delta W \cdot \tau = h/2\pi$ (relaţia de imprecizie a lui Heisenberg), de unde :

$$\delta W = \frac{h}{2\pi\tau} = h\,\delta\nu \quad .$$

Rezultă :

$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad .$$

Lărgimea curbei de rezonanţă, în scara frecvenţelor, se exprimă prin dublul acestei expresii :

$$2\delta\nu = \frac{1}{\pi\tau} \qquad \text{IV.58}$$

La rezonanţă

$$\nu = \frac{\gamma_s}{2\pi} B$$

iar

$$\delta\nu = \frac{\gamma_s}{2\pi} \cdot \delta B \quad .$$

Lărgimea, în scara inducţiei magnetice (fig.IV.10), va fi :

$$2\,\delta B = \frac{2}{\gamma_s \cdot \tau} \qquad \text{IV.58.a}$$

Inălţimea semnalului de rezonanţă este determinată, în primul rînd, de numărul de spini care intră în rezonanţă, din unitatea de volum.

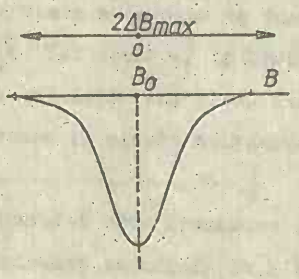


Fig.IV.10

Pentru realizarea cîmpului oscilant de radiofrecvenţă cu frecvenţe sub 300 MHz, se întrebuinţează circuite oscilante formate dintr-o bobină şi un condensator iar substanţele de studiat se aşează în interiorul bobinei. La frecvenţe mai mari de 300 MHz se întrebuinţează oscilatori cu cavităţi rezonante unde se produc unde staţionare. In acest caz, substanţa de studiu se aşează în ventrul magnetic din interiorul cavităţii.

Ca metodă de lucru, rezonanţa magnetică se poate realiza în două moduri : 1) se fixează inducţia magnetică la o valoare cunoscută B_0 şi se variază frecvenţa cîmpului de radiofrecvenţă pînă cînd aceasta este egală cu frecvenţa de rezonanţă (frecvenţa Larmor ν_0); 2) se fixează frecvenţa cîmpului de radiofrecvenţă ν_0 şi se variază inducţia magnetică pînă la o valoare B_0, cînd frecvenţa Larmor este egală cu frecvenţa cîmpului de radiofrecvenţă. Ultimul procedeu este mai uşor de realizat. Pentru observarea semnalului de absorbţie la osciloscop, peste cîmpul magnetic de inducţie B_0 se suprapune un cîmp magnetic alternativ de inducţie ΔB, de joasă frecvenţă, de exemplu cu frecvenţa de 50 Hz, numit cîmp modulator. In acest caz inducţia variază relativ lent între limitele $B_0 \pm \Delta B$.

c. Realizarea rezonanței paramagnetice electronice la radicalul liber difenilpicrilhidrazil (DPPH) folosind metoda absorbției

Rezonanța paramagnetică electronică de spin se obține la substanțe ale căror molecule au un electron cu momentul de spin necompensat cum este cazul radicalilor liberi care au o legătură nesatisfăcută. Un radical liber, stabil, reprezentativ, este 1,1-difenil-2-picril-hidrazilul.

Schemele montajului cu frecvență fixă, cu ajutorul căruia se obține rezonanța sînt prezentate în fig.IV.11 și fig. IV.12.

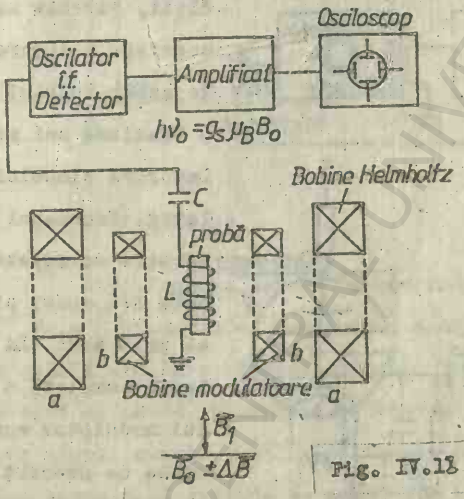


Fig. IV.11

Eșantionul de DPPH este plasat în interiorul bobinei L dintr-un circuit oscilant serie al unui generator de înaltă frecvență de tip Colpitz-Clapp (cu reacție capacitivă). In interiorul acestei bobine L se obține cîmpul magnetic de inducție B_1, de radiofrecvență, cu frecvența fixă (de aproximativ 25 MHz), dirijat după axa bobinei. Bobina L se așează în centrul celor două perechi de bobine Helmholtz coaxiale, cu axa perpendiculară pe axele acestor bobine. Cu ajutorul perechii de bobine Helmholtz mai mari (a) se produce cîmpul magnetic de inducție B_0, static, iar cu ajutorul perechii de bobine Helmholtz mai mici (b) se produce cîmpul alternativ modulator de inducție ΔB.

Variind inducţia magnetică B pînă cînd frecvenţa Larmor este egală cu frecvenţa cîmpului din bobina oscilatorului, se produce o absorbţie de radiaţie pe seama cîmpului de radiofrecvenţă din bobina circuitului oscilant. Circuitul oscilant prezintă o micşorare a factorului de calitate(o înrăutăţire a funcţionării oscilatorului) şi tensiunea de radiofrecvenţă de la bornele circuitului oscilant se micşorează. Montajul fiind şi detector, în anoda lămpii oscilator-detector se obţine un semnal de tensiune proporţional cu semnalul de absorbţie la rezonanţă. Prin tub, în aceste condiţii, circulă un curent continuu mai mare, iar în anoda tubului apare o tensiune mai mică. Datorită cîmpului modulator, fenomenul de absorbţie se repetă de cîte ori acest cîmp trece prin zero. La o oscilaţie completă a cîmpului modulator apar două curbe de absorbţie (fig. IV.13). In apropierea rezonanţei, fenomenele observate pe ecranul osciloscopului vor avea

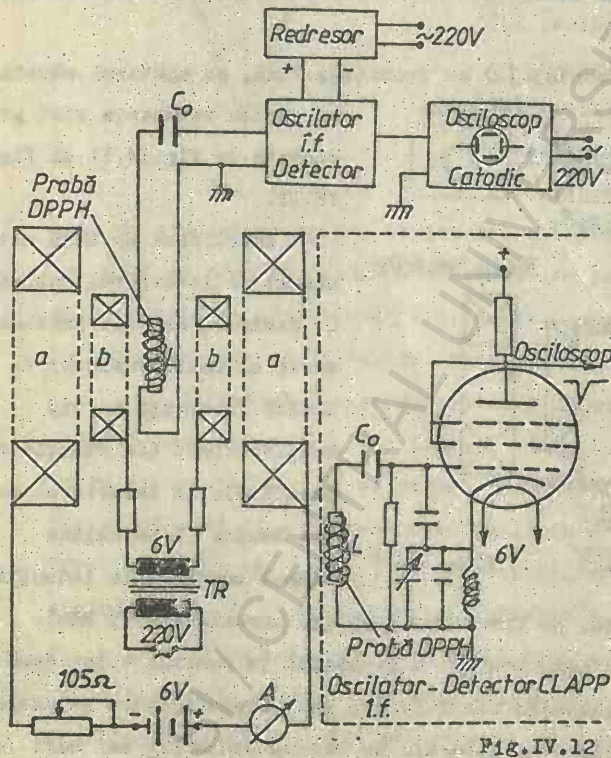


Fig. IV.12

frecvenţa egală cu frecvenţa cîmpului modulator, deoarece acesta explorează numai părţile liniare ale curbei de absorbţie (fig. IV.14).

Înălţimea semnalului detectat depinde de numărul de spini care intră în rezonanţă, din unitatea de volum şi de calităţile

bobinei circuitului oscilant (de factorul de calitate). El este cu atît mai mare, cu cît factorul de calitate este mai mare, factorul de umplere al bobinei este aproape de unitate ($\frac{\text{vol.subst}}{\text{vol.bobină}}$) şi frecvenţa de rezonanţă este mai ridicată (cîmpul de rezonanţă cît mai mare).

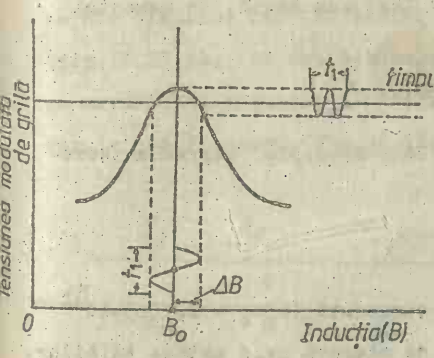


Fig.IV.13

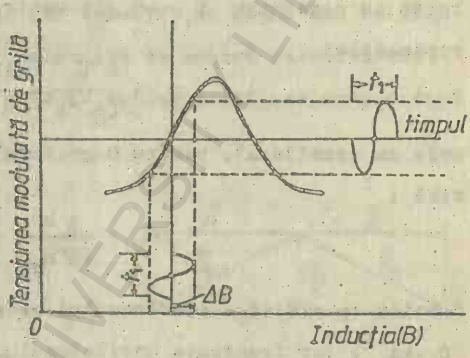


Fig.IV.14

Semilărgimea curbei de rezonanţă la DPPH este de ordinul a 10^{-4} $Wb.m^{-2}$ şi depinde, după cum s-a arătat, de durata de viaţă medie a stării excitate. Cîmpul magnetic trebuie să fie omogen în volumul ocupat de probă. Rezonanţa se obţine la frecvenţa Larmor determinată de cîmpul static total, indiferent de direcţia lui, însă amplitudinea semnalului depinde de unghiul dintre direcţia inducţiei magnetice $\vec{B}_0$ şi axa bobinei L, fiind maximă cînd direcţia lui $\vec{B}_0$ este perpendiculară pe axa bobinei, deci pe inducţia $\vec{B}_1$.

La rezonanţă este satisfăcută relaţia :

$$h \cdot \nu_0 = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0$$

iar pe ecranul osciloscopului se obţine o curbă de absorbţie cu braţele egale, cu condiţia ca deviaţia pe orizontală să fie proporţională cu cîmpul de inducţie ΔB modulator.

Determinarea factorul giromagnetic g_s

In cazul DPPH, g_s are valoarea 2,00%. Pentru determinarea lui g_s se realizează rezonanţa cu ajutorul unui cîmp magnetic de inducţie B_o static, acesta fiind dat de o pereche de bobine Helmholtz cu constanta $K = \frac{B_o}{I_o}$ (în centrul lor) cunoscută. In momentul rezonanţiei

$$g_s = \frac{h \nu_o}{\mu_B B_o} = \frac{4\pi m_o}{e} \cdot \frac{\nu_o}{B_o}$$

unde am considerat, pentru magnetonul Bohr-Procopiu, expresia teoretică :

$$\mu_B = \frac{e\, h}{4\pi m_o} \quad .$$

Sarcina specifică a electronului este cunoscută ($e/m_o = 1{,}7589 \cdot 10^{11}$ $C \cdot kg^{-1}$) iar frecvenţa oscilatorului se măsoară prin metoda bătăilor, folosind, în acest scop, un oscilator etalonat. Cuplînd slab inductiv (ca să nu se influenţeze reciproc) cei doi oscilatori, adică aşezînd bobinele circuitelor oscilante ale celor doi oscilatori la distanţe nu prea mici, oscilaţiile produse de oscilatorul etalonat pătrund în circuitul oscilant al oscilatorului Clapp şi se compun cu oscilaţiile acestuia. Dacă cele două frecvenţe diferă puţin între ele, se obţin oscilaţii de înaltă frecvenţă, modulate în joasă frecvenţă, deci bătăi cu frecvenţa egală cu diferenţa dintre cele două frecvenţe iniţiale. In urma procesului de detecţie, la intrare în osciloscop rămîn numai oscilaţiile bătăilor. La frecvenţa bătăilor egală cu zero, frecvenţa oscilatorului etalonat este egală cu frecvenţa de rezonanţă ($\nu_e = \nu_o$).

Valoarea inducţiei magnetice $\vec{B}_o$ nu poate fi determinată cu foarte mare precizie printr-o simplă măsură a curentului care circulă prin bobine în momentul rezonanţei; datorită prezenţei cîmpului magnetic terestru de inducţie B_p cele două inducţii se compun, fenomenul de rezonanţă obţinîndu-se pentru inducţia totală. Există însă

două situaţii particulare : 1) axa bobinelor Helmholtz se aşează după direcţia inducţiei cîmpului terestru şi atunci inducţiile magnetice, ale cîmpului dat de bobine şi cel terestru, se adună sau se scad (fig.IV.15.a); 2) axa bobinelor Helmholtz se aşează perpendicular pe meridianul magnetic terestru şi cele două inducţii se compun după regula lui Pitagora (fig.IV.15.b).

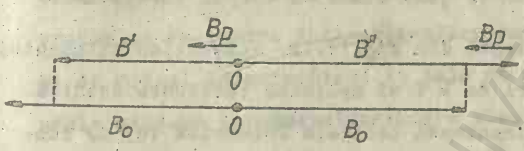


Fig.IV.15.a

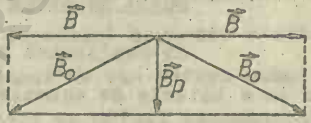


Fig.IV.15.b

In cazul cînd inducţiile magnetice au aceeaşi direcţie şi sens, curentul I_1, care circulă prin bobine pentru a obţine rezonanţa, va fi mai mic, deoarece :

$$B' = K I_1$$

şi

$$B_o = B' + B_p$$

In cazul cînd inducţiile au sensuri opuse, curentul I_2 care circulă prin bobine pentru a se obţine rezonanţa, va fi mai mare, deoarece

$$B'' = K I_2$$

şi

$$B_o = B'' - B_p$$

Din media valorilor inducţiilor B' şi B'' se obţine valoarea inducţiei magnetice adevărate, de rezonanţă, B_o, care se poate determina din media curenţilor I_1 şi I_2. Astfel,

$$B_o = \frac{B' + B''}{2} = K \frac{I_1 + I_2}{2} \qquad \text{IV.59}$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Aparate şi materiale necesare

- o pereche de bobine Helmholtz etalonate şi o altă pereche pentru cîmpul modulator
- o instalaţie de rezonanţă (oscilator-detector)
- osciloscop
- baterii de acumulatori de 6 V respectiv de 120 V sau redresor
- reostate
- ampermetru de 0 - 1 A

Modul de lucru (nu se ţine seama de cîmpul terestru)

Se realizează montajul din fig.IV.12, alimentînd filamentul de la o baterie de acumulatori de 6 V şi aplicînd tensiunea anodică de 120 V. De asemenea, se alimentează bobinele Helmholtz (a) de constantă cunoscută ($K = B/I\ W_b.m^{-2}\ A^{-1}$), de la bateria de 6 V şi bobinele Helmholtz (b) în curent alternativ. Se variază curentul care circulă prin bobinele Helmholtz (a) pînă cînd se obţine rezonanţa; în mijlocul ecranului osciloscopului apare curba de rezonanţă cu braţe egale.

Se determină frecvenţa de rezonanţă ν_0 prin metoda bătăilor, cu ajutorul oscilatorului etalonat; la bătaia zero, se citeşte frecvenţa pe cadranul acestui oscilator. Se determină apoi valoarea inducţiei magnetice B_0 la rezonanţă

$$B_0 = K \cdot I_0 \quad .$$

Se determină factorul giromagnetic

$$\varepsilon_s = \frac{h}{\mu_B} \cdot \frac{\nu_0}{B_0} = \frac{4\pi m_0}{e} \cdot \frac{\nu_0}{B_0}$$

apoi se calculează eroarea :

$$\delta\varepsilon_s = \overline{\varepsilon_s}\left(\frac{\delta\nu_0}{\nu_0} + \frac{\delta B_0}{B_0}\right) = \overline{\varepsilon_s}\left(\frac{\delta\nu_0}{\nu_0} + \frac{\delta K}{K} + \frac{2\delta I_0}{I_0}\right) .$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

17. Structura hiperfină a spectrelor de rezonanţă paramagnetică-electronică (RES) a unor radicali liberi

a. Structura hiperfină a spectrelor R.E.S

Spectrele de rezonanţă paramagnetică electronică de spin, obţinute cu aparate de înaltă rezoluţie, prezintă o anumită structur care depinde de natura substanţei studiate (sistem paramagnetic) precum şi de natura interacţiunilor sale cu cîmpul magnetic static şi cu mediul înconjurător. In cele ce urmează ne vom referi numai la acele sisteme paramagnetice încare electronii cu spinii necompensaţi sînt electroni periferici, cu momente orbitale nule (starea electronică $^2S_{1/2}$). In cazul acestor sisteme, cîmpurile electrice interne nu afectează poziţiile liniilor spectrale, acestea fiind determinate numai de interacţiunea cu cîmpul magnetic extern (interacţiune Zeema şi de interacţiunea dintre spinii electronilor şi spinii nucleari. Aceste interacţiuni le vom considera izotrope.

In aceste condiţii energia sistemului, în primă aproximaţie este [x] :

$$W = g_s \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_s - g_n \cdot \mu_n \cdot B \cdot m_I + A\, m_I\, m_s \qquad \text{IV.60}$$

unde primul termen reprezintă interacţiunea Zeeman electronică, termen predominant, al doilea termen reprezintă interacţiunea Zeeman nucleară iar al treilea, interacţiunea hiperfină. A este constant de interacţiune hiperfină izotropă.

Pentru un I dat, m_I are 2I + 1 valori (m_I = I, I-1, I-2... - I). Rezultă că cele două nivele de orientare magnetică cor punzătoare numerelor cuantice $m_s = \pm 1/2$ vor fi scindate în 2I+1 subnivele. Dacă considerăm un sistem paramagnetic pentru care

[x] Ursu I.: La résonance paramagnétique électronique, Dunod, Paris, 1968

$s = 1/2(m_s = \pm 1/2)$ şi $I = 1/2(m_I = \pm 1/2)$ obţinem următoarele stări energetice distincte :

$$a)\quad W_1' = -\frac{1}{2} g_s \mu_B B - \frac{1}{2} g_n \mu_n B - \frac{A}{4}$$

$$b)\quad W_1 = -\frac{1}{2} g_s \mu_B B + \frac{1}{2} g_n \mu_n B + \frac{A}{4} \qquad \text{IV.61}$$

$$c)\quad W_2 = \frac{1}{2} g_s \mu_B B + \frac{1}{2} g_n \mu_n B - \frac{A}{4}$$

$$d)\quad W_2' = \frac{1}{2} g_s \mu_B B - \frac{1}{2} g_n \mu_n B + \frac{A}{4}$$

Tranziţiile de rezonanţă paramagnetică-electronică sînt tranziţii de dipol magnetic electronic şi se supun regulilor de selecţie : $\Delta m_s = \pm 1$ şi $\Delta m_I = 0$. Deci condiţia de rezonanţă este :

$$h\nu_o = g_s \mu_B B_o \pm A/2 \qquad \text{IV.62}$$

iar cîmpurile de rezonanţă sînt

$$B_o = \frac{h\nu_o}{g_s \mu_B} \mp \frac{A}{2 \mu_B g_s} \qquad \text{IV.62.a}$$

Se obţin astfel două linii de rezonanţă distincte, separate între ele prin :

$$h\Delta\nu_o = A \quad \text{sau} \quad \Delta B_o = \frac{A}{g_s \mu_B} \qquad \text{IV.63}$$

Diagrama nivelelor şi tranziţiile permise sînt prezentate în figura IV.16. Pentru $I \geq 1$ se obţin $2I+1$ linii de rezonanţă, distincte, care, în primă aproximaţie, sînt egal separate între ele. Intr-o aproximaţie mai bună, însă, liniile nu sînt echidistante din cauza efectelor de ordin doi.

Din studiul spectrelor R.E.S. ale unor radicali liberi s-a arătat, printre altele, că :

- factorul g_s are valoarea apropiată de cea corespunzătoare electronului liber ;

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

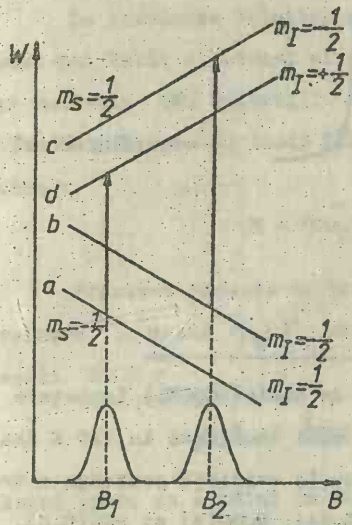


Fig.IV.16

- spectrele prezintă o structură hiperfină caracteristică care permite, în multe cazuri, identificarea acestor radicali;
- lărgimea liniei RES este, de obicei, mică;
- măsurători precise au pus în evidenţă dependenţa factorului g_s de structura radicalilor într-o serie de substanţe organice.

b. Determinarea parametrilor unor spectre RES obţinute cu instalaţii de înaltă rezoluţie

Se vor analiza spectrele RES obţinute pentru gheaţă pură şi formiat de sodiu (HCOONa) în soluţii apoase, la 77 K, iradiate cu radiaţii gama.

Gheaţa pură, iradiată cu radiaţii gama la temperatura de 77 K, dă un spectru RES format din două picuri (fig.IV.17). Acest spectru aparţine radicalului OH care se formează prin descompunerea moleculei de apă excitată :

$$(H_2O)^{*} \longrightarrow H + OH$$

Structura hiperfină (dublet) este rezultatul interacţiunii electronului (care are momentul de spin necompensat) radicalului OH, cu protonul hidrogenului ($I = 1/2$). La temperaturi mai ridicate,

radicalii OH se recombină, deci dispar.

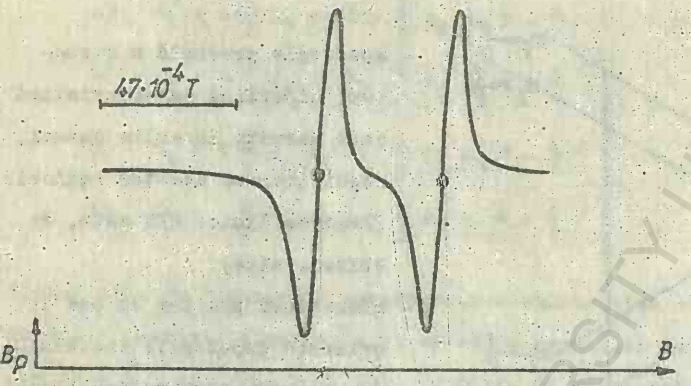


Fig.IV.17

Soluţiile apoase de formiat de sodiu(HCOONa), îngheţate la 77 K şi iradiate cu radiaţii gama, apoi încălzite la 110 K dau un spectru RES (fig.IV.18) care pune în evidenţă prezenţa a trei radicali formaţi prin iradiere : CO_2^-(A), HCOO(B) şi HCO(C,C). Spectrul radicalului HCO prezintă o structură hiperfină de dublet din cauza interacţiunii electronului(cu moment de spin necompensat) cu protonul hidrogenului. Ceilalţi doi radicali prezintă un spectru simplu

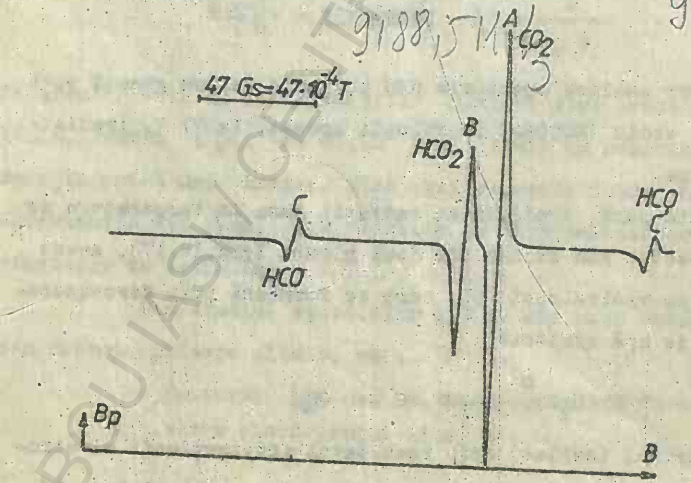


Fig.IV.18

BUJIASVI CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

A N E X A

La iradierea soluţiei apoase de HCOONa, îngheţată, se formează mai întîi electroni şi goluri $(H_2O)^+$ apoi atomi de hidrogen şi radicali OH. Radicalii CO_2^- se formează prin interacţiunea atomilor de hidrogen cu ionii formaţi în soluţie, prin următorul mecanism :

$$H + HCO_2^- \longrightarrow H_2 + CO_2^-$$

Printr-o reacţie de transfer electronic de la ionul $HCOO^-$ din soluţie, la golul $(H_2O)^+$ produs prin iradiere, se formează radicalii HCOO :

$$(H_2O)^+ + HCOO^- \longrightarrow H_2O + HCOO$$

Incălzind proba de studiat la temperatura de 110 K, radicalii OH dispar şi se formează radicali HCO :

$$HCOO + OH \longrightarrow HCO + HO_2^-$$

Indicaţii pentru calculul mărimilor
(din tabelul prezentat mai jos)

Pentru a determina valorile cîmpurilor magnetice la care apar picurile corespunzătoare radicalilor amintiţi, trebuie să avem un cîmp de referinţă cunoscut (un reper). Drept cîmp de referinţă se ia inducţia B_p, la care are loc rezonanţa protonică. In cazul spectrelor menţionate mai sus, rezonanţa protonică s-a obţinut pentru $B_p = 0,32$ T. Se măsoară distanţele de la B_p la diferite picuri (în mm) şi ţinînd seama de indicaţia de pe spectru, se calculează inducţia, în unităţi tesla, corespunzătoare acestor distanţe.

Valorile obţinute se adună la B_p dacă picul este la dreapta sau se scad din B_p dacă picul este la stînga şi se obţin cîmpurile magnetice de rezonanţă (B_{rez}) pentru cei trei radicali.

Factorul g_s se calculează cu formula

$$h\nu_o = g_s \cdot \mu_B \cdot B_o$$

unde ν_o este frecvenţa indicată pe spectru. Cîmpul magnetic B_o se ia la mijlocul liniei RES, adică între minimul şi maximul semnalului, dacă acesta nu prezintă structură hiperfină. In cazul radicalilor care prezintă spectre cu structură hiperfină (în cazul de faţă, OH şi HCO - dubleţi), B_o se ia exact la mijlocul distanţei între cele două picuri ale aceluiaşi radical.

Constanta de structură hiperfină A se exprimă prin distanţa, în 10^{-4} T, între cele două picuri ale unui spectru. Rezultatele obţinute se vor trece în tabelul următor :

Tabel de date

Radicalul	B_{rez} (Tesla)	B_g (Tesla)	g_s	A (Tesla)
OH				
CO_2^-				
HCO_2				
HCO				
DPPH				

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

18. Realizarea rezonanței magnetice nucleare pentru protoni . Metoda absorbției

a. Momentul magnetic nuclear

Protonii și neutronii precum și o parte din nucleele atomice posedă un moment cinetic nuclear de rotație (spin) $\vec{p}_n$ și un moment magnetic nuclear $\vec{\mathcal{M}}_n$. Momentul cinetic este :

$$\vec{p}_n = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \vec{i} \qquad \text{IV.64}$$

unde I este numărul cuantic de spin nuclear iar $\vec{i}$ versorul momentului $\vec{p}_n$; momentul magnetic este dat de expresia :

$$\vec{\mathcal{M}}_n = \sqrt{I(I+1)}\, g_n \mu_n \vec{i} \qquad \text{IV.65}$$

sau

$$\vec{\mathcal{M}}_n = g_n \frac{e}{2 m_p} \vec{p}_n \qquad \text{IV.65.a}$$

unde g_n este factorul giromagnetic nuclear sau factorul nuclear al lui Landé, iar μ_n magnetonul nuclear definit prin analogie cu magnetonul Bohr-Procopiu :

$$\mu_n = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

m_p- fiind masa protonului. Introducînd valorile constantelor și calculînd magnetonul nuclear, se obține $\mu_n = 5{,}050 \cdot 10^{-27}$ A.m^2.

Magnetonul nuclear este de 1836 ori mai mic decît magnetonul Bohr-Procopiu, deoarece $m_p/m_e = 1836$.

$\gamma_n = \frac{\mathcal{M}_n}{p_n}$ se numește raportul giromagnetic nuclear și are expresia :

$$\gamma_n = g_n \frac{e}{2 m_p} \qquad \text{IV.66}$$

Momentul magnetic nuclear se poate exprima şi în magnetoni nucleari, iar expresia lui devine :

$$\mathcal{M}_n = g_n \sqrt{I(I+1)} \quad \text{(magnetoni nucleari)} .$$

b. Tranziţii de resonanţă magnetică nucleară

Intr-un cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$ exterior, nucleul se orientează în aşa fel încît proiecţia vectorului $\vec{p}_n = \mathcal{M}\sqrt{I(I+1)}.\vec{i}$ pe direcţia cîmpului să fie $m_I \mathcal{M}$ unde m_I este un număr întreg dacă I este întreg şi semiîntreg, dacă I este semiîntreg. Există $2I + 1$ valori posibile ale lui m_I, de la $+I$ la $-I$, care diferă între ele cu o unitate. Energia unui astfel de nivel de orientare magnetică corespunzătoare interacţiunii între cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}$ şi dipolul nuclear, cu momentul magnetic $\vec{\mathcal{M}}_n$, este

$$W_m = - \vec{\mathcal{M}}_n \cdot \vec{B} = - \mathcal{M}_n \cdot B \cos\Theta = - m_I g_n \mu_n B$$

unde am înlocuit $\cos\Theta$ prin expresia :

$$\cos\Theta = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}}$$

Θ fiind unghiul între direcţia cîmpului şi direcţia momentelor (magnetic şi cinetic).

Nivelele de energie sînt echidistante iar diferenţa între energiile a două nivele succesive este proporţională cu inducţia magnetică B :

$$\Delta W = g_n \mu_n \cdot B .$$

In figura IV.19 prezentăm nivelele de orientare magnetică nucleară pentru starea caracterizată de numărul cuantic de spin nuclear $I = 5/2$. Intre aceste nivele sînt posibile tranziţii prin absorbţie

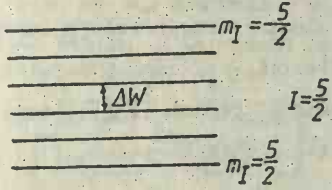


Fig.IV.19

pentru care este respectată regula de selecţie $\Delta m_I = -1$. Acest lucru arată că sînt posibile doar tranziţiile între două nivele de orientare, vecine. Tranziţiile de absorbţie ($\Delta m_I = -1$) se produc numai în prezenţa unui cîmp de înaltă frecvenţă, în condiţiile în care frecvenţa acestuia satisface condiţia de rezonanţă

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{g_n \mu_n}{h} B$$

Acest fenomen se numeşte rezonanţă magnetică nucleară sau rezonanţă de orientare nucleară.

La protoni ($I = 1/2$) sînt posibile două orientări : $m_I = +1/2$ caracterizează nivelul de energie inferior, iar $m_I = -1/2$ nivelul superior (fig.IV.20). Energia celor două nivele magnetice este :

Fig.IV.20

$$W_{m',m} = \pm \frac{1}{2} g_p \mu_n B$$

deci

$$|\Delta W| = |W_m - W_{m'}| = g_p \mu_n B$$

sau

$$h\nu = g_p \mu_n B \qquad \text{IV.67}$$

Rezultă că frecvenţa de rezonanţă, în cazul protonului, este :

$$\nu_0 = \frac{g_p \mu_n}{h} B_0 \qquad \text{IV.67.a}$$

In cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}$, dipolii magnetici nucleari efectuează o mişcare de precesie în jurul inducţiei

magnetice (Fig.IV.21) ca urmare a interacţiunii cu cîmpul (Momentul cuplului - $\vec{\Gamma}_c = \vec{\mathcal{M}} \times \vec{B}$). Această mişcare este precesia Larmor protonică, analoagă precesiei Larmor electronice. Frecvenţa acestei precesii este :

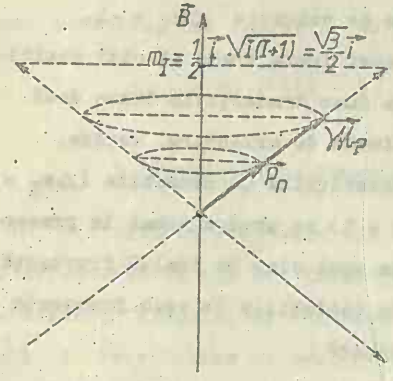


Fig.IV.21

$$\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{\gamma_p}{2\pi} B = \frac{g_p \beta_n}{h} B$$

In cazul cînd se aplică un cîmp de inducţie $\vec{B}_1$ de radiofrecvenţă, perpendicular pe cîmpul static $\vec{B}_0$, avînd frecvenţa egală cu frecvenţa Larmor, are loc o absorbţie la rezonanţă. Dipolii magnetici suferă o reorientare şi proiecţiile momentelor magnetice devin antiparalele cu cîmpul static, o stare cu energie superioară. Revenirea în starea fundamentală se face pe două căi : prin transfer de energie de la sistemul de spin la reţea (mediu înconjurător), proces caracterizat de timpul de relaxare spin-reţea (τ_1) şi prin schimb de energie cu ceilalţi spini (relaxare spin-spin), caracterizat de timpul de relaxare spin-spin (τ_2).

c. Realizarea rezonanţei magnetice nucleare la protonii din apă. Metoda absorbţiei

Rezonanţa magnetică nucleară se realizează cel mai uşor la protonii din apă, pentru care se obţine semnalul cel mai mare. Schemele montajului sînt prezentate în fig.IV.22 şi fig.IV.23. Eşantionul de apă, în care se găseşte dizolvată o impuritate paramagnetică (clorură ferică, sulfat feros, azotat de nichel etc.), se introduce în interiorul bobinei L a circuitului oscilant al

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unui oscilator. Cu ajutorul oscilatorului de radiofrecvenţă (de exemplu, de tip Franeklin) se produce cîmpul magnetic de radiofrecvenţă. Bobina L se aşează cu axa perpendicular pe direcţia inducţiei

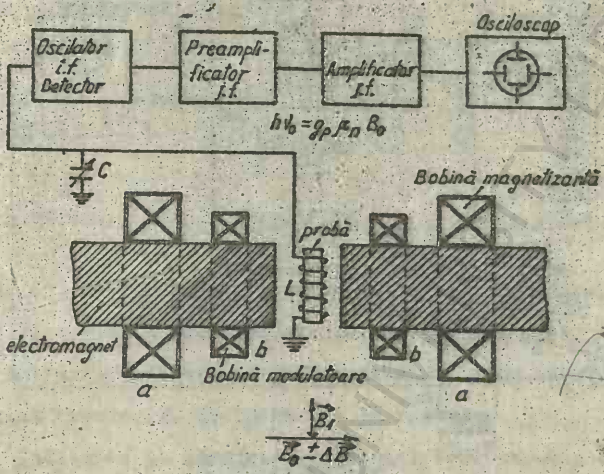


Fig.IV.22

$\vec{B}_0$ cîmp static uniform obţinut cu ajutorul unui electromagnet (a).

Paralel cu acest cîmp se aplică cîmpul modulator de inducţie ΔB obţinut cu ajutorul bobinelor (b).

Rezonanţa se poate obţine fie variind inducţia magnetică B pînă se obţine valoarea inducţiei de rezonanţă, fie variind frecvenţa oscilatorului prin variaţia capacităţii condensatorului circuitului oscilant, pînă cînd frecvenţa oscilatorului este egală cu frecvenţa de rezonanţă (frecvenţa Larmor).

La rezonanţă apare o absorbţie de radiaţie pe seama cîmpului magnetic de radiofrecvenţă din interiorul bobinei. Circuitul oscilant prezintă o micşorare a factorului de calitate (creşte pierderile în bobină) şi tensiunea de înaltă frecvenţă de la bornele circuitului oscilant se micşorează. Fenomenul se repetă de cîte ori inducţia modulatoare trece prin valoarea zero, cînd inducţia B_0 satisface condiţia de rezonanţă.

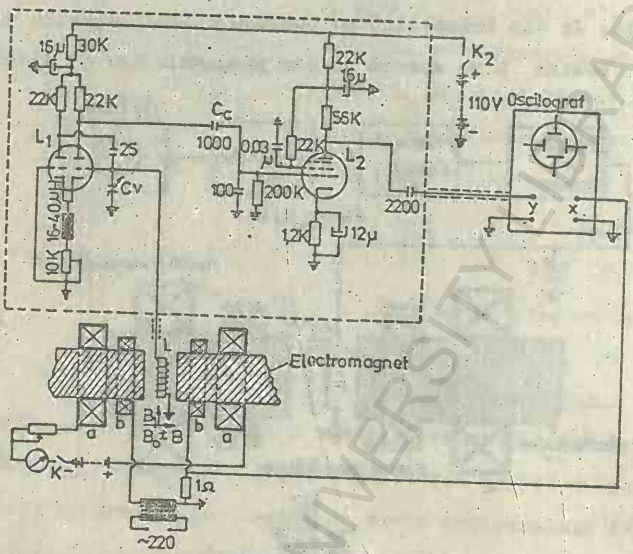


Fig.IV.23

Montajul fiind oscilator, detector şi amplificator, semnalul obţinut în anodă este suficient de mare şi are frecvenţa dublă faţă de frecvenţa cîmpului modulator de joasă frecvenţă. Dacă cîmpul modulator maxim este suficient de mare, pe ecranul tubului osciloscopului catodic se obţine o curbă de absorbţie (fig.IV.24.a) la rezonanţă, dacă condensatorii de cuplaj sînt foarte mari. In cazul de faţă, condensatorii de cuplaj au capacităţi mici, semnalul este derivat şi pe ecran se obţine o curbă de dispersie (fig.IV.24.b (Lampa L_2 introduce un defazaj de 180^0 şi semnalele sînt inversat Cînd fenomenul se reprezintă în funcţie de cîmpul modulator (pentru deviaţia pe direcţia orizontală se foloseşte o tensiune proporţională cu cîmpul modulator) se obţin două curbe de absorbţie suprapuse. Maximele acestor curbe nu coincid datorită fenomenului de

histerezis, provocat de cîmpul modulator în polii electromagnetului

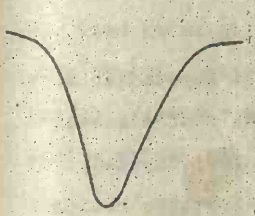


Fig.IV.24.a

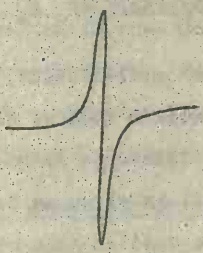


Fig.IV.24.b

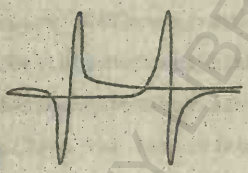


Fig.IV.24.c

(fig.IV.24.c). Tensiunea, proporţională cu cîmpul modulator, se culege de la capetele unei rezistenţe, de valoare mică, legată în serie cu bobinele modulatoare prin care circulă un curent alternativ de joasă frecvenţă, de 50 Hz (de la reţea).

Înălţimea şi lărgimea semnalului de absorbţie la rezonanţă sînt determinate de condiţiile naturale legate de procesele de absorbţie şi relaxare, de calităţile circuitului oscilant şi de regimul de funcţionare al oscilatorului, detectorului şi amplificatorului precum şi de uniformitatea cîmpului magnetic static.

Rezonanţa se obţine pentru cîmpul static total, indiferent de direcţia lui, însă amplitudinea semnalului este influenţată de direcţia inducţiei magnetice $\vec{B}$ statice, fiind maximă cînd este perpendiculară pe inducţia $\vec{B}_1$ de radiofrecvenţă.

În momentul rezonanţei este satisfăcută relaţia :

$$h\nu_0 = g_p \mu_n B_0 \quad \text{sau} \quad \nu_0 = \frac{g_p}{2\pi} B_0$$

şi curba obţinută pe ecranul osciloscopului are cele două perechi maxim-minim, ale curbei de dispersie, simetrice faţă de centrul ecranului.

Determinarea raportului giromagnetic γ_p și a factorului giromagnetic g_p

In laborator, frecvența oscilatorului, la rezonanță, se măsoară prin metoda bătăilor, folosind încă un oscilator etalonat cu frecvența foarte apropiată de frecvența de măsurat. Cuplînd, slab inductiv, cei doi oscilatori, ca să nu se influențeze reciproc, deci așezînd bobinele circuitelor oscilante ale celor doi oscilatori la distanțe nu prea mici, oscilațiile produse de oscilatorul etalonat pătrund în circuitul oscilant al oscilatorului Francklin și se compun cu oscilațiile acestuia. Dacă cele două frecvențe diferă puțin între ele, se obțin oscilații de înaltă frecvență, modulate în joasă frecvență, bătăi cu frecvența egală cu diferența dintre frecvențele inițiale. In urma procesului de detecție, la intrarea în osciloscop, rămîn numai oscilațiile bătăilor. Schimbînd frecvența oscilatorului etalonat, se poate obține frecvența bătăilor "zero" și atunci frecvența oscilatorului etalonat este egală cu frecvența de rezonanță :

$$\nu_o = \nu$$

Cunoscînd valoarea inducției magnetice B, care a fost măsurată cu Teslametrul, se calculează γ_p și g_p.

Determinarea mărimii locale a inducției magnetice din entreferul unui electromagnet

Considerînd γ_p cunoscut cu mare precizie, se poate determina valoarea inducției magnetice din centrul entreferului unui electromagnet, cu ajutorul metodei rezonanței protonice, determinînd numai frecvența de rezonanță :

BCU BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

$$B_0 = \frac{2\pi}{\gamma_p} \nu_0 \qquad \text{IV.68}$$

Cum însă inducţia magnetică este funcţie de curentul care trece prin bobinele electromagnetului, deci $B_{0i} = f(I)$, se poate trasa grafic această funcţie măsurînd frecvenţele de rezonanţă pentru diferite valori ale curentului care circulă prin bobine.

Aparate şi materiale necesare

- un electromagnet Pierr-Weiss
- o pereche de bobine modulatoare montate pe polii electromagnetului
- instalaţia de rezonanţă compusă din oscilator-detector
- osciloscop catodic
- baterie de acumulatori de 6 V
- baterie de acumulatori de 130 V (de capacitate mare) sau redresor
- reostate
- ampermetru de 0 - 10 A

Modul de lucru

Se realizează montajul din figura IV.23 alimentînd filamentul lămpilor de la o baterie de acumulatori de 6 V şi cuplînd tensiunea anodică la 120 V. Se alimentează apoi bobinele electromagnetului în curent continuu, de la bateria de acumulatori de 120 V sau redresor, iar bobinele modulatoare, în curent alternativ de 50 Hz, de la un transformator de reţea (6 V).

Se deschide complet condensatorul circuitului oscilant al oscilatorului (oscilează pe frecvenţa cea mai mare) apoi se creşte curentul din bobinele electromagnetului pînă cînd se obţine semnalul de rezonanţă în mijlocul ecranului osciloscopului. Cu ajutorul unui magnetometru etalonat se măsoară inducţia între polii

electromagnetului iar frecvenţa de rezonanţă se măsoară cu ajutorul unui oscilator etalonat, prin metode bătăilor. La bătaia zero se citeşte frecvenţa dată de oscilatorul etalonat.

Se calculează raportul giromagnetic γ_p şi factorul giromagnetic g_p la protoni:

$$\gamma_p = 2\pi \frac{\nu_0}{B_0} \quad ; \quad g_p = \frac{h}{\mu_n} \cdot \frac{\gamma_p}{2\pi}$$

Se fac mai multe determinări (variind frecvenţa de rezonanţă ν_0 şi inducţia B_0) şi se calculează, pentru fiecare pereche (ν_0, B_0), raportul giromagnetic γ_p şi factorul giromagnetic g_p.

Se calculează eroarea maximă $\delta\gamma_p$ şi δg_p:

$$\delta\gamma_p = \bar{\gamma}_p \left(\frac{\delta\nu_0}{\nu_0} + \frac{\delta B_0}{B_0} \right) \quad ; \quad \delta g_p = \bar{g}_p \frac{\delta\gamma_p}{\gamma_p}$$

Se trasează curba $B_{0i} = f(\nu_{0i})$.

19. Determinarea timpului de relaxare a protonilor din probe lichide folosind un spectrometru RMN de linii largi

(D.74. I.F.A.)

a. Tehnică experimentală R.M.N.

Spectrometrul de rezonanţă magnetică nucleară (R.M.N) 74.I.F.A conţine următoarele corpuri (fig.IV.25a)

1. Electromagnetul şi bobinele de modulaţie

2. Sursa de radiofrecvenţă, pe frecvenţă fixă şi tensiune

de ieşire variabilă, puntea dublu T care conţine bobina de radiofrecvenţă şi detectorul

3. Lanţul de amplificare şi prelucrare a semnalului

4. Inregistratorul

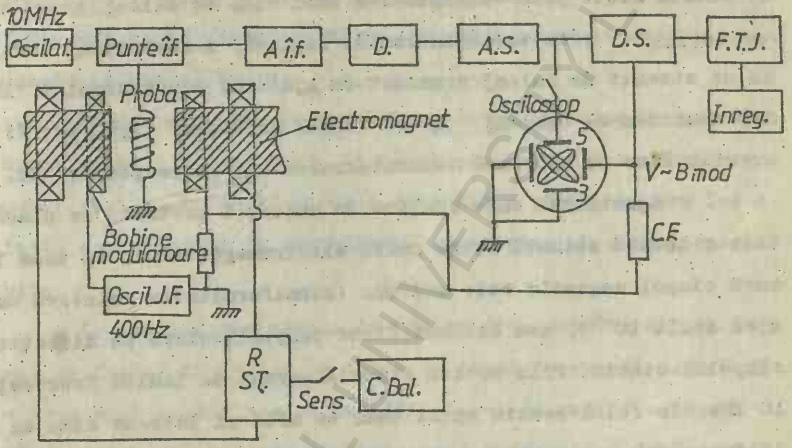


Fig.IV.25a

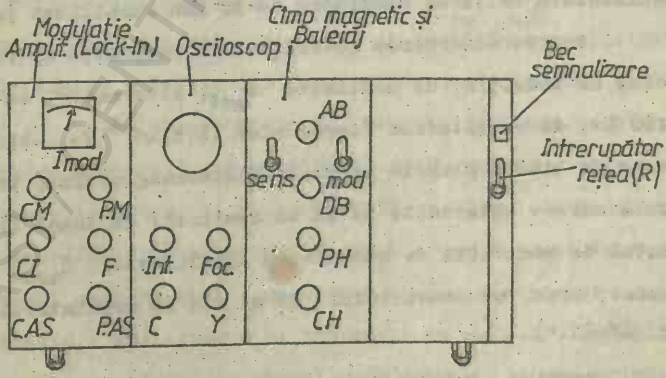


Fig.IV. 25b

Electromagnetul cu miez de fier, prin bobinele căruia circulă curent continuu de la un redresor stabilizat, produce cîmpul magnetic static stabil. Curentul continuu poate fi variat manual, brut cu ajutorul comutatorului în trepte CH(Fig. IV.25.b) şi fin cu ajutorul rezistorului helicoidal PH, precum şi automat, în limite mici, prin suprapunerea unui cîmp de baleaj. Acest cîmp se obţine prin variaţia lentă, liniară, a curentului continuu cu un circuit de baleaj comandat cu ajutorul comutatorului "SEMS". Amplitudinea de baleiej ΔB şi timpul de baleaj Δt, pot fi prestabilite cu ajutorul comutatoarelor AB şi respectiv DB.

Eşantionul care conţine în moleculă protoni, se plasează într-o bobină situată între polii electromagnetului, în zona în care cîmpul magnetic este uniform (neuniformitatea relativă mai mică decît 10^{-6}), axa bobinei fiind perpendiculară pe direcţia cîmpului static. Prin bobină circulă curent de înaltă frecvenţă de 10 MHz. In felul acesta eşantionul se află şi într-un cîmp de înaltă frecvenţă, cu inducţia magnetică perpendiculară pe cîmpul static.

Bobina face parte dintr-o punte de radiofrecvenţă dublu T, alimentată de la un oscilator de 10 MHz stabilizat pe cuarţ.

Pentru observarea absorbţiei la rezonanţă se foloseşte un cîmp de inducţie, de modulaţie B_{mod}, alternativ, cu frecvenţa de 400 Hz, de amplitudine foarte mică ($1,5.10^{-6}$ T), obţinut cu o pereche de bobine plasate pe polii electromagnetului, prin care circulă curent alternativ de la un oscilator de joasă frecvenţă. Curentul de modulaţie se măsoară cu instrumentul I_{mod} şi este comandat, brut, cu comutatorul CM şi fin cu comutatorul P M (Fig. IV.25.b)

Variind cîmpul static, se obţine semnalul de absorbţie la rezonanţă cînd frecvenţa corespunzătoare tranziţiei protonului între cele două nivele nucleare de orientare magnetică (frecvenţa

Larmor, ν_L) este egală cu frecvenţa cîmpului de radiofrecvenţă

$$\nu_L = \nu_o \quad \text{unde} \quad \nu_L = \frac{\gamma_p}{2\pi} \cdot B_o \quad \text{şi} \quad \gamma_p = 2{,}67.10^8 \; s^{-1}g^{-1}$$

Această condiţie este îndeplinită numai pentru maximul curbei de absorbţie. In realitate, unii protoni prezintă absorbţie la rezonanţă pentru un cîmp de inducţie mai mic, iar alţii la un cîmp de inducţie mai mare; experimental se obţine o curbă de absorbţie la rezonanţă ce are o lărgime δB.

Cîmpul de inducţie modulator, de amplitudine foarte mică în cazul acestui spectrograf, se foloseşte pentru perturbarea cîmpului static. Datorită acestei variaţii a cîmpului, are loc o variaţie a absorbţiei în vecinătatea unui punct al curbei de absorbţie.

La ieşirea din puntea de înaltă frecvenţă se obţine un semnal de înaltă frecvenţă, modulat în joasă frecvenţă (400 Hz), care este apoi amplificat cu amplificatorul de radiofrecvenţă (ARF) şi detectat cu diodă în detectorul D (fig.IV.25). Dezechilibrînd puntea în modul de absorbţie, detecţia se face pe partea liniară a caracteristicii diodei şi semnalul de joasă frecvenţă nu este deformat. După detecţie, semnalul de joasă frecvenţă este amplificat cu un amplificator selectiv (AS)(amplifică numai semnalul de 400 Hz) şi controlat cu osciloscopul. El este introdus pe plăcile de deviaţie pe verticală iar pe plăcile de deviaţie pe orizontală se introduce o tensiune V proporţională cu cîmpul de modulaţie. Cele două semnale (perpendiculare între ele) au aceeaşi frecvenţă dar pe ecranul osciloscopului se obţine o elipsă deoarece pe lanţul de detecţie - amplificare se introduce un defazaj. Semnalul de tensiune, prpporţional cu cîmpul modulator, trece printr-un circuit corector-fază care înlătură defazajul iar pe osciloscop

apare o dreaptă înclinată.

Să urmărim cum se schimbă tensiunea alternativă de joasă frecvenţă de la ieşirea amplificatorului selectiv, cînd se schimbă cîmpul static datorită cîmpului de baleiaj. In fig.IV.26 este desenată curba de absorbţie funcţie de cîmpul de baleiaj, pe care sînt marcate şapte puncte semnificative. Cîmpul de modulaţie se adună, algebric, cu cîmpul static total. In punctul (1) al curbei, cîmpul de modulaţie nu schimbă tensiunea de ieşire, acesta fiind în afara absorbţiei. In punctul (2) cîmpul de baleiaj schimbă

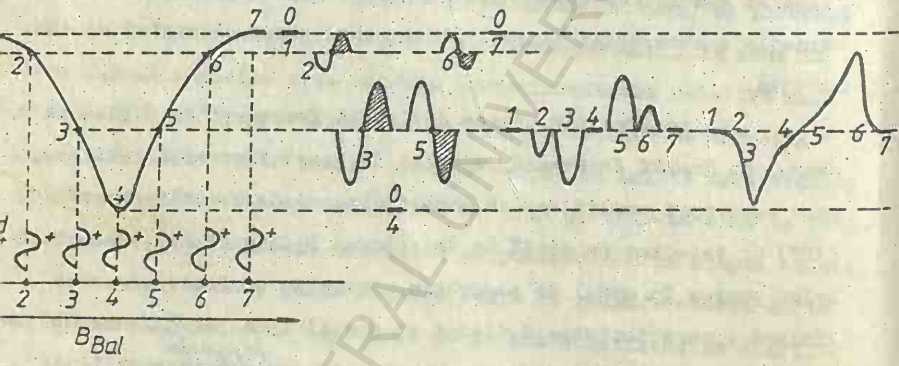


Fig.IV.26

puţin absorbţia iar tensiunea obţinută este mică în timp ce în punctul (3), unde panta curbei de absorbţie este mare, prezenţa cîmpului modulator schimbă mult absorbţia şi tensiunea alternativă este mare. Maximul curbei de absorbţie (punctul 4) nu este modificat de cîmpul modulator şi în consecinţă, tensiunea alternativă este zero. In punctul (5), simetric cu (3), absorbţia prezintă din nou o variaţie mare iar tensiunea alternativă este mare dar de

fază inversă faţă de cea obţinută în punctul (3). In punctul (6) starea absorbţiei este ca şi în punctul (2) dar tensiunea alternativă are faza inversă faţă de punctul (2). In punctul (7) absorbţia şi tensiunea alternativă este zero. Rezultă că tensiunea alternativă de joasă frecvenţă este funcţie de panta curbei de absorbţie.

Introducînd tensiunea alternativă într-un detector sincron (DS) şi într-un filtru "trece jos" (FTJ) se obţine o curbă de dispersie funcţie de cîmpul static total. Curba descrie o tensiune variabilă proporţională cu derivata curbei de absorbţie. Semnalul este detectat sincron cu alternanţa pozitivă a tensiunii modulatoare după ce s-a efectuat corecţia de fază. Amplificarea selectivă şi detecţia sincronă se foloseşte pentru înlăturarea zgomotului care însoţeşte semnalul de absorbţie, zgomot de obicei mult mai mare decît semnalul util.

b. Timpi de relaxare

Lărgimea semnalului de rezonanţă este determinată în primul rînd de lărgimea naturală a nivelelor de orientare magnetică. Legătura între lărgimea naturală δW a nivelului W şi durata de viaţă τ a nucleului în această stare este :

$$\tau . \delta W = \frac{h}{2\pi}$$

de unde

$$\delta W = \frac{h}{2\pi\tau}$$

Dar cum $\delta W = h . \delta \nu$, rezultă că

$$\delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau} \qquad \text{IV.68}$$

La rezonanţă este satisfăcută relaţia :

$$\nu_0 = \frac{\gamma_p}{2\pi} \cdot B_0$$

deci

$$\delta\nu_0 = \frac{\gamma_p}{2\pi} \delta B_0 \qquad \text{IV.69}$$

Din relaţiile IV.68 şi IV.69 rezultă, pentru lărgimea semnalului în scara inducţiei magnetice (fig.IV.27), următoarea expresie :

$$2\,\delta B = \frac{2}{\gamma_p \cdot \tau} \qquad \text{IV.70}$$

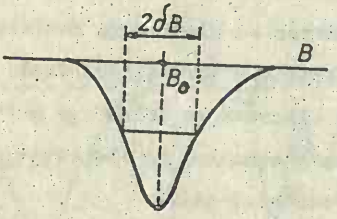


Fig.IV.27

In cazul substanţelor solide şi lichide, comportarea nucleelor, în raport cu mediul înconjurător, este diferită de comportarea nucleelor la substanţele gazoase. Durata de viaţă medie τ a nivelului de orientare se poate defini din relaţia :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \qquad \text{IV.71}$$

τ_1 se numeşte timp de relaxare longitudinal şi caracterizează tranziţia nucleelor din starea energetică superioară de orientare, în starea fundamentală, cedînd, neradiativ, energia lor mediului înconjurător. De fapt, în acest caz, are loc un transfer de radiaţie a cărei energie se distribuie pe mai multe grade de libertate. Timpul τ_1 determină fenomenul de saturaţie a semnalului şi în consecinţă mărimea acestuia.

In cazul protonilor din apă, τ_1 = 2s şi poate fi micşorat dacă se adaugă în apă sare paramagnetică ; în aceste condiţii, τ_1 poate să se micşoreze pînă la 10^{-4}s. Micşorarea lui τ_1 este

impusă în cazul cînd inducţia magnetică variază rapid. τ_2, numit timp de relaxare transversal, caracterizează schimbările de energie mutuale ale momentelor nucleare (ale protonilor). Un proton poate trece din stare cu $m_I = -\frac{1}{2}$ în stare cu $m_I = +\frac{1}{2}$, cedînd diferenţa de energie unui proton vecin, care, în acest caz suferă simultan tranziţia inversă de la $m_I = +\frac{1}{2}$ la $m_I = -\frac{1}{2}$. Aceste tranziţii nu modifică energia de orientare a ansamblului de protoni, dar creşte durata de viaţă a unui oarecare proton în starea de orientare dată. La protonii din apă , $\tau_2 = 2s$. Pentru un τ_1 mic se poate aproxima că $\tau = \tau_1$.?

Calculul timpului de relaxare

Notînd cu $v_B = \frac{\Delta B}{\Delta t_1}$ şi cu $v = \frac{\Delta x}{\Delta t_2}$ viteza de variaţie a cîmpului magnetic lent variabil şi respectiv viteza de antrenare a hîrtiei, timpul δt în care hîrtia inscriptorului se deplasează între cele două maxime a derivatei curbei de absorbţie (fig.IV.28) va fi :

$$\delta t = \frac{\delta x}{v} = \frac{\delta x}{\frac{\Delta x}{\Delta t_2}} \qquad \text{IV.72}$$

iar cîmpul static lent variabil variază cu $2\delta B$. Deci:

$$\delta t = \frac{2\delta B}{v_B} = \frac{2\delta B}{\frac{\Delta B}{\Delta t_1}} \qquad \text{IV.73}$$

Comparînd IV.72 cu IV.73 rezultă că :

$$\frac{\delta x}{\frac{\Delta x}{\Delta t_2}} = \frac{2\delta B}{\frac{\Delta B}{\Delta t_1}} \quad \text{de unde}$$

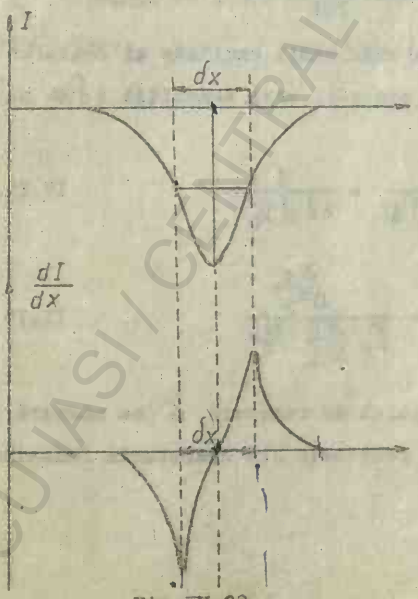


Fig.IV.28

$$\delta B = \frac{\delta x}{2} \cdot \frac{\frac{\Delta B}{\Delta t_1}}{\frac{\Delta x}{\Delta t_2}} \qquad \text{IV.74}$$

Din condiţia de rezonanţă, pulsaţia Larmor este

$$\omega_L = \gamma_p \cdot B_o$$

sau

$$\nu_L = \frac{\gamma_p}{2\pi} \cdot B_o = \nu_o$$

Deoarece frecvenţa de rezonanţă este proporţională cu inducţia cîmpului la rezonanţă, rezultă că şi abaterea frecvenţei la semiînălţimea curbei de rezonanţă, faţă de valoarea medie, este proporţională cu abaterea inducţiei faţă de inducţia la rezonanţă

$$\delta \nu_L = \delta \nu_o = \frac{\gamma_p}{2\pi} \delta B_o$$

Din relaţia

$$\tau \cdot \delta W = \frac{h}{2\pi}$$

între timpul de viaţă mediu al unei stări excitate şi abaterea δW faţă de valoarea medie a energiei unei tranziţii ($\delta W = h \delta \nu_o$) rezultă

$$\tau = \frac{h}{2\pi \delta W} = \frac{1}{2\pi \delta \nu_o} \qquad \text{IV.75.a}$$

de unde

$$\tau = \frac{1}{\gamma_p \delta B_o} = \frac{\frac{\Delta x}{\Delta t_2}}{\gamma_p \frac{\Delta B}{\Delta t_1} \cdot \frac{\delta x}{2}} \qquad \text{IV.75}$$

Deci pentru determinarea timpului de relaxare τ se măsoară δx, $\frac{\Delta x}{\Delta t_2}$ şi $\frac{\Delta B}{\Delta t_1}$ ultimele fiind constante ale aparaturii folosite.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tema 1. Familiarizarea cu manipularea instalaţiei şi obţinerea semnalului de rezonanţă magnetică la proton şi fluor. In acest scop se vor urmări indicaţiile prezentate în cartea tehnică a spectrometrului.

Tema 2. Inscrierea semnalului de rezonanţă pentru proton şi prelucrarea acestui semnal. Se întocmeşte tabelul :

Proba de studiat	$\Delta B(T)$	$\Delta t_1(s)$	$\Delta x(m)$	$\Delta t_2(s)$	$\delta x(m)$	$\zeta(s)$	B_o (T)	g	I(div)

Intensitatea I se determină de pe grafic, în diviziuni, iar factorul giromagnetic g se calculează cu relaţia :

$$g = \frac{h\nu_o}{\mu_n \cdot B_o} \quad ; \quad \nu_o = 10 \text{ MHz}$$

B_o se determină din spectru, cunoscînd intervalul de baleiaj şi B_c (valoarea centrală a graficului) măsurat cu magnetometru cu sonda Hall.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

20. Determinarea unor elemente de structură ale moleculelor din analiza spectrelor RMN de înaltă rezoluţie

Spectrele de rezonanţă nucleară obţinute cu instalaţii de joasă rezoluţie, pentru o anumită specie nucleară, constau dintr-o singură curbă de absorbţie, largă, indiferent de substanţa chimică în care se află nucleul respectiv. Condiţia de rezonanţă este:

$$h\nu_0 = g_I \cdot \mu_n \cdot B_0 \longrightarrow B_0 = \frac{h\nu_0}{g_I \cdot \mu_n} \qquad \text{IV.76}$$

unde g_I este factorul giromagnetic al nucleului iar B_0 este inducţia cîmpului magnetic static, extern.

Dacă se folosesc instalaţii de înaltă rezoluţie, spectrele R.M.N obţinute conţin mai multe linii, unele prezentînd o structură fină. Această structură este determinată de faptul că nucleele aparţin atomilor legaţi în moleculă, sistem complex cu o structură caracteristică şi în interiorul căruia există mai multe tipuri de interacţiuni. In plus, cîmpul magnetic extern care interacţionează cu nucleele (dipolii magnetici nucleari), acţionează şi asupra electronilor în mişcare pe orbită; induce dipoli magnetici care stau la baza susceptibilităţii diamagnetice a substanţei.

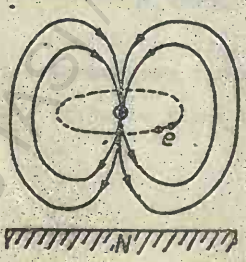


Fig. IV.29

Aceşti dipoli magnetici creează un cîmp magnetic local, proporţional cu cîmpul magnetic exterior şi de sens opus acestuia (fig.IV.29). Din această cauză cîmpul magnetic care acţionează efectiv asupra nucleului, este

mai mic decît cîmpul extern aplicat. Inducţia acestui cîmp efectiv o putem scrie sub forma :

$$B_{ef} = B_0(1 - \sigma) \qquad \text{IV.77}$$

unde σ este constanta de ecranare. Valoarea ei ($\sigma \ll 1$) depinde de tipul legăturilor atomului în moleculă, de natura atomilor vecină (anturaj chimic) şi chiar de natura atomilor mai îndepărtaţi. Ea este influenţată de interacţiunile intermoleculare ca legătura de hidrogen, forţe de tip Van der Waals etc.

In afară de aceasta, între nucleele dintr-o moleculă există un cuplaj magnetic datorat cîmpurilor magnetice asociate cu spinul acestora. Această interacţiune spin-spin duce la o structură fină a liniilor spectrale. In cele ce urmează vom analiza aceste aspecte avînd în vedere doar rezonanţa magnetică nucleară a protonilor.

a. Deplasarea chimică

Datorită procesului de ecranare, condiţia de rezonanţă se scrie sub forma :

$$h\nu_0 = \mu_n \cdot g_p \cdot B_0(1 - \sigma) \qquad \text{IV.78}$$

Pentru o valoare dată a frecvenţei cîmpului de radiofrecvenţă (ν_0) rezonanţa se obţine la un cîmp magnetic extern, de inducţie:

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{\mu_n g_p (1 - \sigma)} \qquad \text{IV.79}$$

mai mic decît în cazul nucleelor izolate (IV.76). Deci linia de rezonanţă protonică suferă o deplasare în spectru numită deplasare chimică.

Pentru o moleculă dată, constanta de ecranare depinde de gruparea moleculară în care se găseşte nucleul. Din această cauză, pentru aceleaşi nuclee, se obţine rezonanţa la diferite cîmpuri magnetice pentru o frecvenţă dată (sau la frecvenţe diferite, pentru un cîmp magnetic dat). Un exemplu tipic îl constituie etanolul (CH_3CH_2OH) în molecula căruia, din punct de vedere al ecranării, există trei tipuri de protoni; protonii din grupa metil (CH_3), cei din grupa metilen (CH_2) şi protonul din grupa oxidril (OH). Protonii din cele trei grupe sînt ecranaţi în mod diferit şi ca urmare spectrul de rezonanţă protonică pentru etanol conţine trei linii (picuri) situate la cîmpuri diferite (spectrele nr.2 şi nr.3 anexate la referat). Aceste picuri prezintă o structură care va fi explicată mai jos.

Deplasarea chimică se exprimă, de obicei, în raport cu o probă standard (de referinţă) care dă linia de rezonanţă la un cîmp $B_{st} = B_o(1 - \sigma_{st})$. Substanţa de referinţă trebuie să dea un singur semnal îngust, situat, de preferinţă, la una din extremităţile scării uzuale şi să fie inertă chimic. Pentru substanţe care se dizolvă în solvenţi organici, se utilizează tetrametilsilanul (T.M.S), $Si(CH_3)_4$. Cei 12 protoni sînt echivalenţi şi puternic ecranaţi, ca urmare spectrul său de rezonanţă constă dintr-un singur maxim pronunţat, aflat la o valoare a cîmpului magnetic mai mare decît a protonilor din majoritatea compuşilor organici.

Deplasarea chimică (δ) se defineşte prin mărimea adimensională

$$\delta = \frac{B_{st} - B_p}{B_{st}\,\sigma} \qquad \text{IV.80}$$

unde prin B_p s-a notat cîmpul de rezonanţă al probei studiate. Din cauză că diferenţa de la numărător este foarte mică în raport

cu valoarea absolută a cîmpului, deplasarea chimică se exprimă în "părţi pe milion" (p.p.m)

$$\delta(\text{p.p.m}) = \frac{B_{st} - B_p}{B_{st}} \cdot 10^6 \qquad \text{IV.80.a}$$

Pentru tipurile uzuale de protoni, deplasările chimice au valori δ cuprinse între 0 şi 10. Scara mai frecvent folosită este scara τ legată de δ prin relaţia

$$\tau = 10 - \delta \qquad \text{IV.81}$$

Valoarea lui τ este 10 pentru substanţa etalon T.M.S.

Deplasarea chimică se poate exprima şi în funcţie de frecvenţă, considerînd cîmpul magnetic constant

$$\delta(\text{p.p.m}) = \frac{\nu_p - \nu_{st}}{\nu_{st}} \cdot 10^6 \qquad \text{IV.82}$$

b. Interacţiunea spin-spin

Moleculele care au mai multe grupări funcţionale, cu nuclee a căror spin este diferit de zero, prezintă un spectru RMN de înaltă rezoluţie în care semnalele de absorbţie datorate nucleelor din fiecare grupă funcţională prezintă o structură fină. Această despicare este rezultatul interacţiunii între momentul magnetic al nucleului, al cărui spectru de rezonanţă este observat, cu momentele magnetice ale nucleelor din celelalte grupări. In cazul etanolului, structura fină a picurilor este datorată interacţiunii momentelor magnetice ale protonilor din grupări funcţionale diferite. Să explicăm structura fină a spectrului de rezonanţă dat de protonii din grupa CH_3.

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Energia de interacţiune a protonului din grupa $CH_3^{(1)}$ cu cei doi protoni din grupa $CH_2^{(2)}$, într-un cîmp magnetic intens se scrie sub forma [x] :

$$W_1 = -\mu_n \cdot g_1 \cdot B_0 (1 - \sigma_1) \cdot m_1 - \mu_n \cdot g_2 \cdot B_0 (1 - \sigma_2)\, m_2 + J m_1 \cdot m_2 \qquad \text{IV.83}$$

unde m_1 este numărul cuantic magnetic nuclear al protonului din grupa (1) şi are valorile $m_1 = \pm 1/2$, m_2 este numărul cuantic magnetic nuclear, rezultant, al celor doi protoni din grupa CH_2 avînd valorile $m_2 = 0, \pm 1$ iar J este constanta de cuplaj. Rezultă că cele două nivele de energie, de orientare magnetică, ale protonului (1) sînt scindate în cîte trei subnivele de structură fină (fig.IV.30)

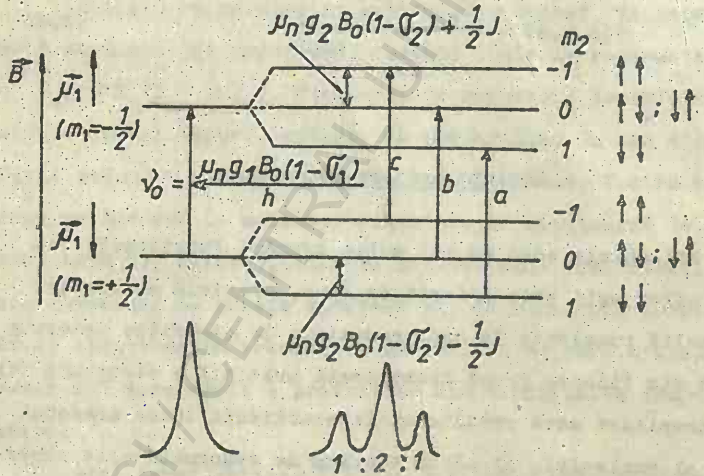


Fig.IV.30

Tranziţia de rezonanţă pentru protonul (1) presupune $\Delta m_1 = \pm 1$

[x] Gordi V. şi colab.- Radiospectroscopia, Gos.Izd. Moskva, 1955

și $\Delta m_2 = 0$ (se conservă orientarea spinilor nucleari din grupa CH_2). Energia absorbită la această tranziție este :

$$h\nu_1 = \mu_n g_1 B_0(1 - \sigma_1) + J \cdot m_2 \qquad \text{IV.84}$$

iar frecvența corespunzătoare tranziției este :

$$\nu_1 = \frac{\mu_n g_1 B_0(1 - \sigma_1)}{h} + \frac{J}{h} \cdot m_2 \qquad \text{IV.85}$$

sau

$$\nu_1 = \nu_0 + J' \cdot m_2 \qquad \text{IV.85.a}$$

unde J' este tot constantă de cuplaj dar este exprimată în unități de frecvență (Hz). Semnalul de rezonanță protonică al protonului din grupa CH_3 este scindat în trei componente ($2I_2 + 1$; $I_2 = 1$) corespunzătoare celor trei valori ale lui m_2;

$$\begin{aligned} \nu_{1,a} &= \nu_0 + J' \\ \nu_{1,b} &= \nu_0 \\ \nu_{1,c} &= \nu_0 + J' \end{aligned}$$

intensitățile lor fiind în raportul 1:2:1 corespunzător ponderii statistice a nivelelor. Diferența între două componente de structură fină, vecine, este tocmai constanta de cuplaj J'. Ea este independentă de intensitatea cîmpului magnetic exterior și de frecvența la care lucrează instalația de rezonanță (de înaltă rezoluție).

Semnalul de rezonanță al protonilor din grupa CH_2 va fi descompus de protonii din grupa CH_3 în patru componente. Intensitățile acestor componente sînt în raportul 1:3:3:1. In tabelul IV.1 este dată ponderea statistică a nivelelor, legată de posibilitățile de orientare ale celor trei protoni din grupa CH_3.

Tabel IV.1

Orientarea dipolilor nucleari	m	Ponderea statistică
↑ ↑ ↑	3/2	1
↑ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	1/2	3
↑ ↓ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↓ ↑	- 1/2	3
↓ ↓ ↓	- 3/2	1

Din structura multipletului şi din intensităţile relative ale componentelor liniilor se pot stabili grupele funcţionale cu care interacţionează nucleul a cărui rezonanţă o studiem.

Există situaţii în care nu se observă despicarea spin-spin deşi există grupări în moleculă care ar justifica o astfel de despicare. Astfel, în spectrul etanolului (spectrul nr.3) semnalul protonului OH nu este scindat de protonii grupei vecine CH_2. Această deplasare se explică prin schimbul rapid al protonului oxidrilic sub influenţa catalizatorilor H^+ şi OH^- care pot exista în probele de etanol. Ca urmare a acestui schimb, protonul din grupa OH aparţine, pentru anumite perioade de timp, diferitelor molecule de etanol din probă. Deoarece schimbul chimic este rapid, efectele magnetice ale tuturor aranjamentelor spinilor CH_2 sînt mediate, observîndu-se o singură linie R.M.N. Dacă etanolul este foarte curat, fără urme de apă, în spectrul

grupei CH_2 apare şi o despicare datorată protonilor din OH iar spectrul OH apare sub formă de triplet (spectrul nr.2).

c) Intensitatea semnalelor R.M.N. integrate

Caracteristic pentru o substanţă dată este aria de sub curba de rezonanţă. Dacă protonii dau un semnal mai larg, acesta va avea o înălţime mai mică şi invers. Aria de sub liniile de rezonanţă este proporţională cu numărul de protoni care participă la absorbţie.

Majoritatea instalaţiilor de rezonanţă magnetică de înaltă rezoluţie, trasează pe spectru şi curbele integrate (fig. IV.31). Valorile obţinute nu au caracter absolut deoarece ele

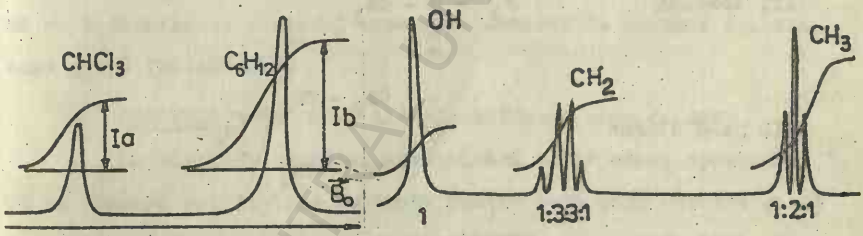


Fig.IV.31

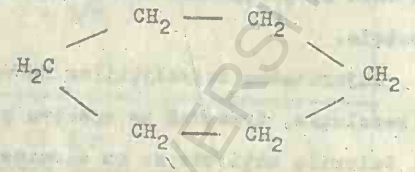
depind de valoarea amplificării şi de durata de înregistrare a spectrului. De obicei se compară valorile relative ale integralelor diferitelor semnale, ele fiind în acelaşi raport ca numărul diferitelor categorii de protoni (hidrogen) echivalenţi. Dacă se compară intensităţile semnalelor de rezonanţă protonică date de substanţe diferite, în amestec, trebuie să se aibă în vedere că raportul intensităţilor depinde atît de concentraţia substanţelor cît şi de numărul protonilor dintr-o moleculă dată.

d. Prelucrarea unor spectre moleculare RMN de înaltă rezoluţie şi corelarea lor cu structura chimică a moleculelor

In cele ce urmează se vor analiza cîteva spectre obţinute la un spectrometru de înaltă rezoluţie cu frecvenţa de lucru de 80 MHz şi 60 MHz.

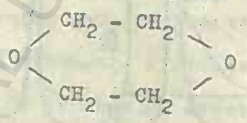
SPECTRUL 1 (80 MHz) s-a obţinut cu următorul amestec de substanţe :

I. Ciclohexan



II. Acetonă

III. 1-4 dioxan



IV. Diclormetan CH_2Cl_2

V. Cloroform $CHCl_3$

Etalonul este TMS ; semnalul lui apare în margirea spectrului, acesta considerîndu-se în poziţia zero a scării. Substanţele de mai sus dau spectre formate din cîte o singură linie. Liniile mai mici, aşezate simetric de o parte şi de alta a picurilor corespunzătoare substanţelor indicate mai sus (I,II..,V), sînt benzile laterale produse de rotaţia probei în timpul măsurătorii.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să se afle deplasările chimice în Hz şi ppm pentru fiecare substanţă iar din spectrele integrate, să se calculeze concentraţia fiecărui component (I,II,...V) pe baza relaţiei :

$$x\,\% = \frac{\frac{I_x}{N_x} \cdot M_x \cdot 100}{\sum_i \frac{I_i}{N_i} \cdot M_i \quad (i = I, II, \ldots V)} \quad \ldots$$

unde I_x şi I_i sînt salturile dintre liniile orizontale ale spectrelor integrate, N_x - reprezintă numărul de protoni din substanţa X , iar M_x - greutatea sa molară.

SPECTRUL 2 (80 MHz) Alcool etilic absolut

Să se măsoare deplasările chimice ale celor trei grupuri funcţionale (OH, CH_2, CH_3) în Hz şi ppm , să se determine constantele de cuplaj (J), să se studieze spectrele integrate şi să se determine cu ajutorul acestora, numărul de protoni din fiecare grupă funcţională.

SPECTRUL 3 (60 MHz) Alcool etilic cu urme de HCl

Se vor face aceleaşi determinări ca în cazul spectrului 2, Să se compare rezultatele obţinute pentru cele două spectre şi să se explice influenţa HCl asupra picului OH.

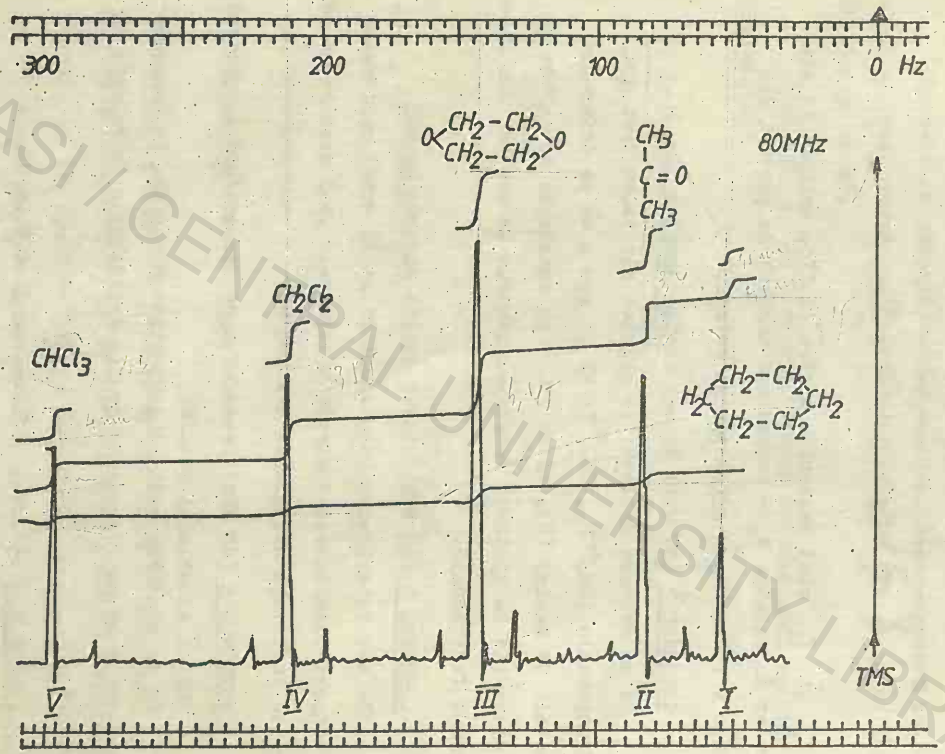
SPECTRUL 4 (80 MHz) Dependenţa de temperatură a spectrului RMN al alcoolului metilic

Să se studieze poziţia grupurilor OH şi CH_3 la temperaturile date şi să se reprezinte grafic deplasările în funcţie de temperatură

SPECTRUL 5 (60 MHz) Etilbenzenul $C_6H_5CH_2CH_3$

Să se măsoare deplasările grupurilor funcţionale, cuplajele spin-spin şi cu ajutorul spectrului integrat, să se identifice grupurile.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

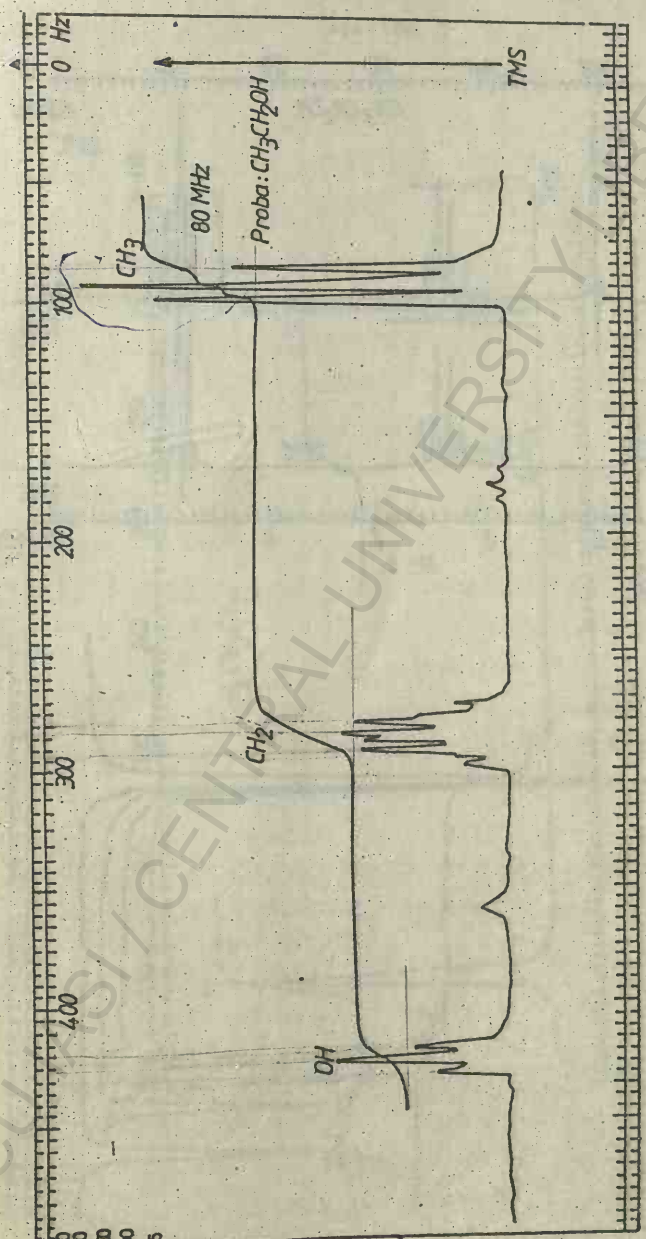


Nr. 1.

Spectrul 1

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

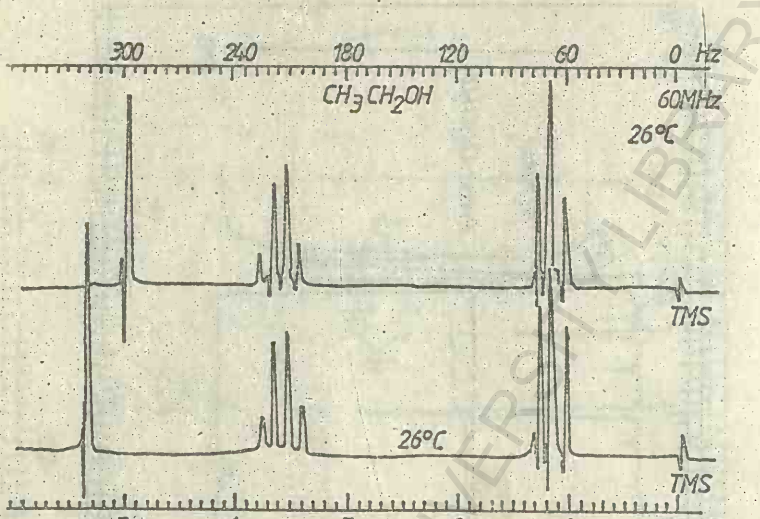
Spectrul 2



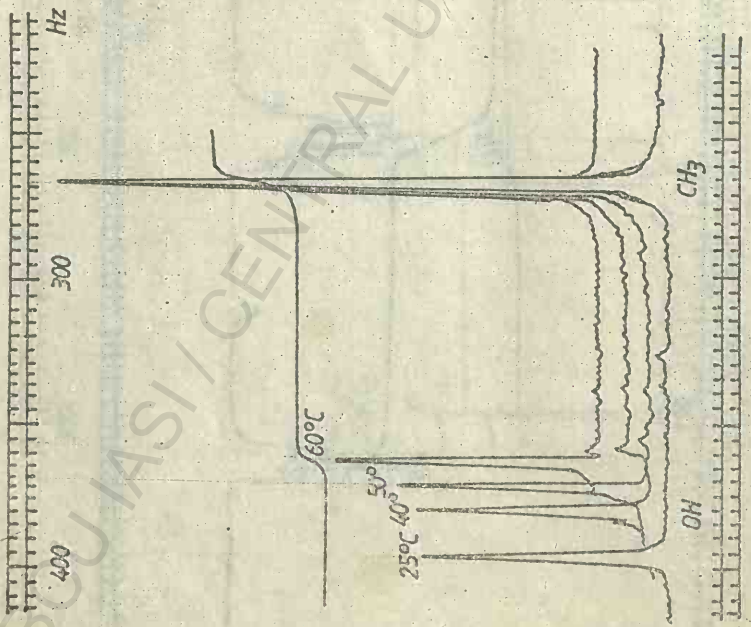
Nr. 2.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spectrele 3 – 4

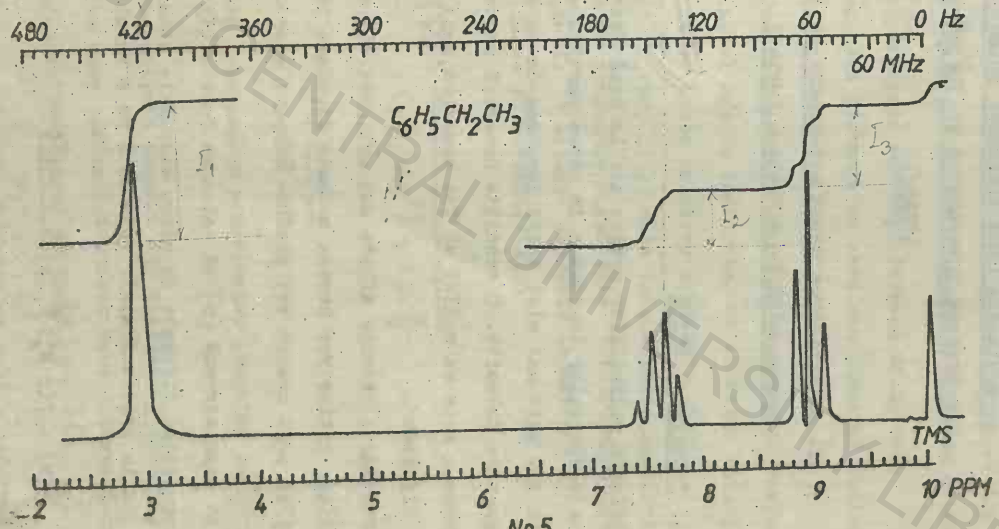


Nr. 3.



Nr. 4.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Nr.5.

Spectrul 5

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI MOLECULARI DIN SPECTRE ELECTRONICE SI DIN DIFUZIA LUMINII

21. Determinarea masei moleculare pe baza fenomenului de difuzie a luminii

a. Principiul fizic

Difuzia radiaţiilor optice are la bază fenomenul de împrăştiere a radiaţiilor luminoase de către particule de dimensiuni comparabile sau mult mai mici decît lungimea de undă a radiaţiei electromagnetice folosite. O condiţie necesară pentru observarea acestui fenomen este ca mediul să fie neomogen, deci să conţină centri de difuzie.

Sistemele atomice aflate sub acţiunea cîmpului electric al radiaţiilor optice vor poseda momente dipolare induse variabile în timp şi prin urmare vor produce cîmpuri electromagnetice optice.

Se demonstrează [*] că valoarea densităţii de flux a radiaţiilor optice difuzate de către sistemele atomice aflate în stare de gaz la presiuni mici, este dată de o relaţie de forma:

$$\varphi(R) = F(\delta N_m^2)\,\varphi_0(R)\,\frac{1+\cos^2\theta}{2} \qquad V.1$$

în care

---

[*] V.Pop, Optica, vol.I, partea I-a, Curs multiplicat, Universitatea "Al.I.Cuza" Iaşi, 1980, p. 186

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\varphi_o(R) = \frac{\pi^2 B^2}{c^2 \xi_o^2} \cdot \frac{1}{R^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu^4 I(\nu)}{(\nu_{01}^2 - \nu^2) + \nu^2 \frac{\gamma^2}{4\pi^2}} d\nu \quad V.2$$

$F(\delta N_m^2) = \langle (\sum_{m=0}^{N_o} \delta N_m^2) \rangle$, ne dă numărul total de neomogenităţi din spaţiul de propagare cuprinse într-un volum dat;

R- reprezintă distanţa pe care s-a propagat radiaţia difuzată;

Θ- reprezintă unghiul format de direcţia de propagare a radiaţiei optice incidente, cu direcţia radiaţiei optice difuzate de către sistemele atomice.

In expresia lui $\varphi_o(R)$, $I(\nu)$ este intensitatea spectrală măsurată pe direcţia de propagare a radiaţiei electromagnetice optice incidente pe probă. In aceeaşi expresie intervin :

- valoarea polarizabilităţii

$$\alpha(\nu) = \frac{B}{(\nu_{01}^2 - \nu^2) + i\nu \frac{\gamma}{2}} \quad V.3$$

unde

$$B = \frac{q^2}{4\pi^2 \cdot m}$$

iar ν - sînt frecvenţele armonicelor cîmpului electromagnetic incident;

ν_{01} - frecevenţele proprii ale sistemelor atomice;

m - este masa sistemului atomic care difuzează radiaţia

- valoarea vectorului de curbă $K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} \cdot \nu$

In cazul corpurilor lichide şi solide interacţiunile dintre sistemele atomice care formează substanţa pot schimba în mod apreciabil caracterul procesului de difuzie. Totuşi, carac-

teristicile de bază ale fenomenului exprimate de relaţia V.1 sînt aceleaşi în toate cazurile în care centrii de difuzie au dimensiuni mult mai mici decît lungimea de undă a radiaţiei optice incidente pe probă.

Primul factor din relaţia V.1 scoate în evidenţă dependenţa densităţii de flux a radiaţiei difuzate de numărul total de centre de difuzie, de compoziţia şi structura fiecărui centru de difuzie (prin mărimea δN_m^2).

Conform calculelor efectuate de Einstein în 1910, în lichide pure, difuzia care se produce este determinată de existenţa în aceste corpuri a fluctuaţiilor de densitate. Teoria statistică a acestor fenomene arată că în aceste cazuri este satisfăcută egalitatea :

$$F(\delta N_m^2) = \left\langle \left(\sum_{m=0}^{N_o} \delta N_m^2 \right) \right\rangle = N_o \qquad V.4$$

unde N_o- este numărul total de centri de difuzie.
Prin urmare, relaţia V.1 poate fi utilizată pentru a determina experimental numărul de centru de difuzie dacă vom măsura densităţile de flux de radiaţie difuzată.

Al doilea factor din relaţia V.1 ne arată că densitatea de flux a radiaţiei difuzate depinde de frecvenţa ν a armonicilor. Fourier şi de intensitatea spectrală $I(\nu)$ a radiaţiei incidente.

Să analizăm în continuare modul de variaţie a densităţii de flux a radiaţiei difuzate în funcţie de valoarea frecvenţei radiaţiei incidente. Se pot găsi următoarele trei cazuri :

a) Dacă electronii din centrele de difuzie sînt foarte slab legaţi sau dacă sînt electroni liberi atunci frecvenţele proprii sînt egale cu zero sau foarte mici, adică poate fi scrisă condiţia :

$$\nu >> \nu_{01}$$

In această situaţie, dacă neglijăm în formula V.2 termenii ce conţin pe ν_{01} faţă de termenii ce conţin pe ν şi păstrăm termenii în care ν are puterea maximă, egalitatea V.2 devine :

$$\varphi_o(R) = \frac{\pi^2 B^2}{c^2 \varepsilon_o^2} \cdot \frac{I}{R^2} \qquad \text{V.5}$$

unde

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu)\, d\nu$$

este intensitatea totală a radiaţiei incidente. Formula V.5 arată că în aceste cazuri densitatea de flux a radiaţiei difuzate nu depinde de frecvenţa radiaţiei incidente.

b) In cazul în care frecvenţa radiaţiei incidente este egală cu frecvenţa de oscilaţie proprie a oscilatorilor centrilor de difuzie (la rezonanţă) atunci

$$\nu = \nu_{01},$$

iar relaţia V.2 devine :

$$\varphi_o(R) = \frac{4\pi^2 B^2}{\gamma c^4 \varepsilon_o^2} \cdot \frac{1}{R^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^2 I(\nu)\, d\nu \qquad \text{V.6}$$

Relaţia V.6 arată că la rezonanţă, densitatea de flux a radiaţiei difuzate, pentru fiecare armonică a radiaţiei incidente este proporţională cu pătratul frecvenţei acestei armonici.

c) Dacă electronii din centrele de difuzie sînt puternic legaţi, se poate demonstra [x] că frecvenţele proprii ν_{01} vor avea valori mari şi poate să fie satisfăcută inegalitatea,

$$\nu << \nu_{01}$$

In aceste condiţii în relaţia V.2 putem neglija termenii în ν faţă de termenul ν_{01}^4 şi se obţine :

$$\varphi_o(R) = \frac{\pi^2 B^2}{c^4 \varepsilon_o^2} \cdot \frac{1}{R^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\nu}{\nu_{01}}\right)^4 I(\nu) \cdot d\nu \qquad V.7$$

Relaţia V.7 ne arată că densitatea de flux a radiaţiei difuzate pentru fiecare armonică a radiaţiei incidente pe probă, este proporţională cu puterea a patra a frecvenţei ei. Această dependenţă a fost propusă de Rayleigh în anul 1881. Fenomenele de difuzie care respectă această lege poartă denumirea de difuzie Rayleigh.

Al treilea factor din relaţia V.1 arată că densitatea de flux a radiaţiei difuzate este funcţie de unghiul Θ format între direcţia de propagare a undei electromagnetice incidente pe probă şi direcţia după care se măsoară densitatea de flux a radiaţiei electromagnetice difuzate. Analizînd relaţia V.1 se vede că densitatea de flux are valoarea maximă ($\cos\Theta = \pm 1$) pentru direcţia de difuzie care coincide cu direcţia de propagare a radiaţiei electromagnetice incidente de probă (pentru ambele sensuri de propagare, $\Theta = 0$ şi $\Theta = \pi$).

Din aceeaşi relaţie rezultă că densitatea de flux are valoarea minimă ($\cos\Theta = 0$) pentru direcţiile de difuzie perpendiculare pe direcţia de propagare a undei electromagnetice incidente ($\Theta = \frac{\pi}{2}$). In figura V.1 sînt reprezentate distribuţiile unghiulare ale densităţilor de flux difuzate, cînd radiaţia incidentă este liniar polarizată (a) şi respectiv nepolarizată (b).

Dependenţele densităţilor de flux de direcţia de difuzie prezentate mai jos se realizează dacă centrele de difuzie au dimensiuni mult mai mici decît lungimea de undă a radiaţiei primare. Dacă centrii de difuzie sînt mai mari se pot obţine o mare varietate de dependenţe a densităţilor de flux în funcţie de dimensiunile şi forma centrilor de difuzie.

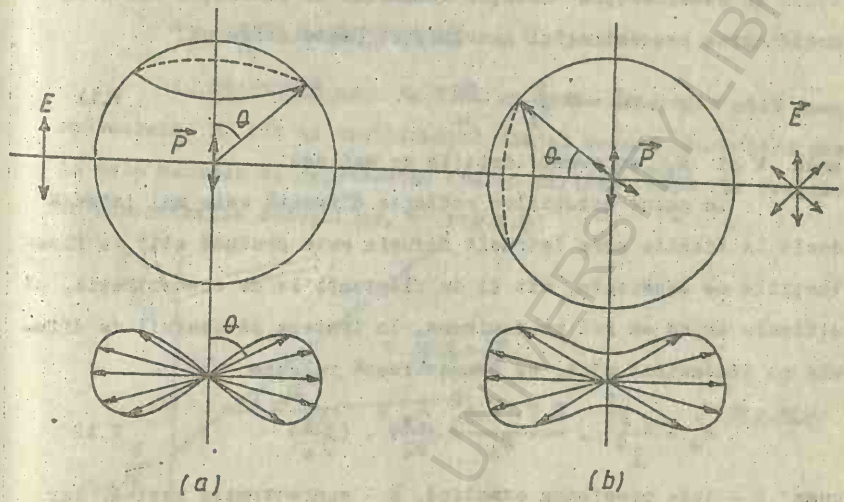


Fig.V.1

In vederea unor verificări experimentale relaţiile V.1-V.3 permit să găsim o expresie de forma :

$$R'_\theta = \frac{\varphi(R) \cdot R^2}{\varphi'_0(R)(1 + \cos^2\theta)} \qquad V.8$$

în care $\varphi'_0(R)$ este densitatea de flux a radiaţiei incidente pe probă iar

$$R'_\theta = \frac{2\pi^2}{\varepsilon_0^2} \frac{c^2}{\lambda^4} \cdot F(\delta N_m^2) = \left(\frac{M}{N_A}\right)^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad V.9$$

unde M - masa unui mol de gaz

N_A - numărul lui Avogadro;

Termenul $\frac{dn}{dc}$ a apărut prin luarea în consideraţie a dependenţei polarizabilităţii α , de numărul de particule (molecule) din unitatea de volum şi de indicele de refracţie în cazul

gazelor, adică :

$$n^2 - 1 \simeq \alpha N \qquad V.10$$

Luînd în considerație variația indicelui de refracție odată cu modificarea concentrației gazului, se poate arăta că,

$$\alpha = 2 \frac{M}{N_A} \cdot \frac{dn}{dc} \qquad V.11$$

unde M și N_A au semnificațiile de mai sus.

In cazul soluțiilor radiația difuzată este mai intensă decît în lichide pure întrucît difuzia este produsă atît de fluctuațiile de densitate, cît și de fluctuațiile de concentrație, ul ultimele avînd un rol predominant. In ipoteza că centrii de difuzie au dimensiuni mici, se demonstrează relația

$$R'_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \cdot \frac{R\,T \cdot \bar{c}\, n_s^2}{N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial \bar{c}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)^{-1} \qquad V.12$$

unde P - este presiunea osmotică, $\bar{c}$ - concentrația masică, iar n_s - indicele de refracție al solventului.

In soluțiile reale moleculele nu sînt independente astfel că presiunea osmotică satisface ecuația :

$$\frac{P}{\bar{c}\,R\,T} = \frac{1}{M} + B\,\bar{c} + D\,\bar{c}^2 \qquad V.13$$

unde B și D sînt coeficienții viriali, secund și terț, care măsoară abaterile față de soluțiile ideale. Calculînd $\frac{dP}{d\bar{c}}$ conform relației V.13, expresia V.12 pentru soluții reale devine :

$$\frac{dP}{d\bar{c}} = \left(\frac{1}{M} + 2\,B\,\bar{c} + 3\,D\,\bar{c}^2\right) R\,T,$$

$$R'_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \cdot \frac{n_s^2 \cdot \bar{c}}{N_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \frac{1}{\frac{1}{M} + 2\,B\,\bar{c} + 3\,D\,\bar{c}^2} \qquad V.14$$

Dacă se notează :

$$K' = \frac{2\pi^2 \cdot n_s^2}{N_A \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \bar{c}}\right)^2$$

atunci se obţine o relaţie de forma V.15, care poate fi supusă verificărilor experimentale

$$\frac{K' \bar{c}}{R'_\theta} = \frac{1}{M} + 2 B \bar{c} \qquad V.15$$

b. Partea experimentală

1. Utilizînd ecuaţia V.15 se poate determina atît masa moleculară M, cît şi coeficientul virial secund B. Pentru aceasta este necesar să reprezentăm grafic mărimea $\frac{K' \cdot \bar{c}}{R'_\theta}$ în funcţie de concentraţia soluţiilor, $\bar{c}$ (fig.V.2)

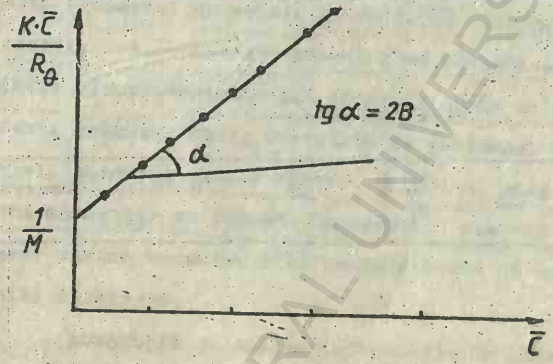


Fig.V.2

Pentru fiecare soluţie se măsoară densitatea de flux a radiaţiei difuzate şi cu ajutorul relaţiei V.8 se determină mărimea R'_θ. De notat că aceste determinări se fac la un singur unghi de difuzie, de regulă la $\theta = 90^0$.

2. Schema de principiu a unui aparat clasic de difuzia luminii este dată în fig.V.3

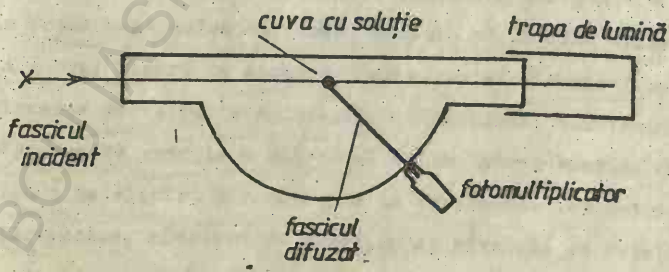


Fig.V.3

Sursa de lumină utilizată frecvent este o lampă cu vapori de mercur, folosind de obicei radiaţiile 4358 Å şi 5461 Å. Măsurarea intensităţii radiaţiei difuzate se face cu ajutorul fotomultiplicatoarelor, iar trapa pentru radiaţiile nedifuzate este necesară pentru evitarea reflexiilor acesteia. Parametrii R şi volumul cuvei sînt constante de aparat, iar $(\frac{\partial n}{\partial c})$ se determină cu un refractometru diferenţial utilizînd aceeaşi lungime de undă ca şi în măsurătorile de difuzie.

3. Toate măsurătorile se fac la fotogoniodifuziometru. Instrucţiunile şi modul de lucru cu aparatul sînt descrise în prospectul aparatului.

Tabel de date

Nr. crt.	$\bar{c}$ $(\frac{g}{cm^3})$	K'	R_θ	$\frac{K'\bar{c}}{R_\theta}$	B	M	Observaţii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

22. Determinarea randamentului cuantic al fluorescenţei soluţiilor unor compuşi organici

a. Introducere

Prin fluorescenţă sau fotoluminiscenţă moleculară se denumeşte fenomenul de emisie de radiaţii electromagnetice de către moleculele unei substanţe atunci cînd aceasta este iluminată cu radiaţie electromagnetic din domeniul optic al spectrului. Fluorescenţa trebuie, deci, precedată de fenomenul de absorbţie a radiaţiei. Raportul dintre numărul de fotoni emişi şi numărul de fotoni absorbiţi se numeşte randamentul cuantic al fluorescenţei, această mărime caracterizînd proprietăţile de emisie ale unei anumite substanţe.

Absorbţia şi emisia de radiaţii de către o moleculă se studiază, la fel ca şi în cazul atomului, cu ajutorul diagramei nivelelor de energie. Nivelele de energie ale unei molecule au o structură mai complicată decît a atomului şi cu atît mai complicată cu cît numărul atomilor din moleculă este mai mare.

In cazul atomului nivelele de energie corepund diferitelor valori (cuanticifate) ce le poate lua energia electronilor. In cazul unei molecule, însă, trebuie să se ţină seama de existenţa a trei tipuri de mişcări : mişcarea electronilor moleculei, mişcarea de vibraţie a moleculei (întindere, torsionare, etc.) şi mişcarea de rotaţie a moleculei ca un întreg spaţiu. Celor trei tipuri de mişcări din moleculă le corespund, respectiv, nivelele electronice, nivelele de vibraţie şi nivelele de rotaţie. Distanţa dintre nivelele electronice ale unei molecule este de ordinul a cîtorva eV, distanţă care este mai mare decît acea dintre

nivelele de vibraţie (zecimi de eV) şi mult mai mare decât diferenţa dintre nivelele de rotaţie (sutimi de eV).

In fig.V.4 prin S_o, S_1 şi S_2 s-au notat trei nivele electronice ale unei molecule, S_o fiind starea fundamentală iar S_1 şi S_2 stării excitate.

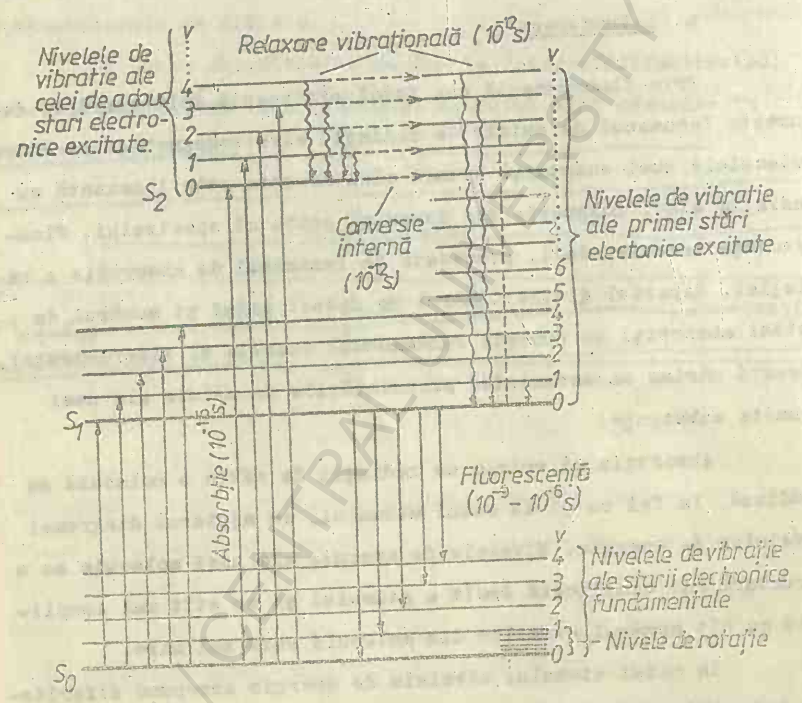


Fig.V.4

Diagrama nivelelor de energie şi a proceselor implicate în fenomenul de fluorescenţă

Pentru fiecare dintre stările electronice ale moleculei va exista o succesiune de nivele de vibraţie (v - număr cuantic de vibraţie, care cuantifică energia de vibraţie a moleculei) iar fiecărei stări de vibraţie îi corespunde o succesiune de nivele

s-au figurat numai nivelele de rotaţie ale stării cu v= 0, corespunzătoare stării electronice fundamentale, S_0.

La temperaturi scăzute, şi cu aproximaţie chiar la temperatura camerei, energia de vibraţie a moleculei este mică încît, în starea fundamentală, ea se află pe nivelul de vibraţie cel mai coborît, respectiv cel cu v=0. Prin absorbţia unor fotoni avînd energii de ordinul a cîtorva eV (fotoni U.V) molecula poate trece din starea electronică fundamentală în stările electronice excitate, respectiv pe toate nivelele de vibraţie ale acestor stări, obţinîndu-se aşa numitele benzi electronice de absorbţie ale moleculei. Tranziţiei $S_0 \rightarrow S_1$ îi corespunde prima bandă de absorbţie (banda de la λ mari), tranziţiei $S_0 \rightarrow S_2$ îi corespunde cea de a doua bandă de absorbţie (banda de la λ mici). Tranziţiile de absorbţie pe nivele electronice mai înalte decît S_2 sînt foarte dificil de a fi observate experimental deoarece sînt situate în UV îndepărtat.

Stările electronice excitate ale moleculei sînt stări instabile iar după un timp foarte scurt (10^{-9} - 10^{-6} s) molecula revine în starea electronică fundamentală. Să presupunem că molecula este excitată pe un nivel de vibraţie superior ($v \neq 0$) al stării electronice S_2. Revenirea la starea electronică fundamentală (dezexcitarea), într-o stare vibraţională oarecare a acesteia, se poate face pe mai multe căi. In primul rînd dezexcitarea se poate produce radiativ prin emiterea unui foton cu energie comparabilă cu energia fotonului absorbit. Acest mod de dezexcitare este foarte puţin probabil deoarece este concurat cu o serie de procese de dezexcitare neradiativă, dintre care cele mai importante sînt relaxarea vibraţională şi conversia internă.

Relaxarea vibraţională este fenomenul de trecere a moleculei dintr-o stare vibraţională superioară în starea vibraţională

cea mai joasă a aceleiași stări electronice. Aceasta se întîmplă deoarece imediat după excitare molecula suferă o serie de șocuri termice cu alte molecule încît energia ei cinetică de vibrație se pierde (energia, mai mare, a tranziției electronice nu se poate pierde în felul acesta). Timpul mediu de dezexcitare prin relaxare vibrațională este de circa 10^{-12} s.

Conversia internă este fenomenul de trecere a unei molecule dintr-o stare vibrațională oarecare a unei stări electronice excitate într-o stare vibrațională izoenergetică a unei stări electronice inferioare. Durata medie de dezexcitare prin conversie internă este de ordinul a $10^{-12} - 10^{-11}$ s.

Deoarece durata medie a celor două procese principale de dezexcitare neradiativă este mult mai mică decît timpul de viață al stării excitate ($10^{-9} - 10^{-6}$ s), fluorescența se va produce, practic, întotdeauna de pe starea vibrațională cea mai joasă a primei stări electronice excitate (fig.V.4).

De obicei nu toate procesele de dezexcitare neradiativă conduc la starea S_1 (cu v = 0). Intr-o serie de cazuri energia de excitare se poate pierde pe diferite căi, molecula trecînd în starea fundamentală fără să emită în banda de fluorescență. Din acest motiv randamentul cuantic al fluorescenței este subunitar.

In cazul cînd nivelele vivraționale ale primei stări electronice excitate reproduc configurația nivelelor vibrationale ale stării electronice fundamentale, spectrul de fluorescență este, cu aproximația, imaginea în oglindă a spectrului de absorbție, în raport cu frecvența tranziției pur electronice (0 - 0).

La un număr foarte mare de molecule cu multă atomi (molecule poliatomice) nivelele de vibrație sînt foarte apropiate, formînd aproape o succesiune continuă. Pentru aceste molecule benzile de absorbție și de fluorescență se prezintă sub forma

unor spectre continui (în formă de clopot).

Totuţi, în cazul moleculelor poliatomice plane (a căror atomi sînt dispuşi într-un plan), cum ar fi antracenul şi carbazolul, studiate în această lucrare, nivelele de vibraţie sînt mai rare, încît se evidenţiază şi structura de vibraţie a spectrelor de absorbţie şi fluorescenţa (fig.V.5).

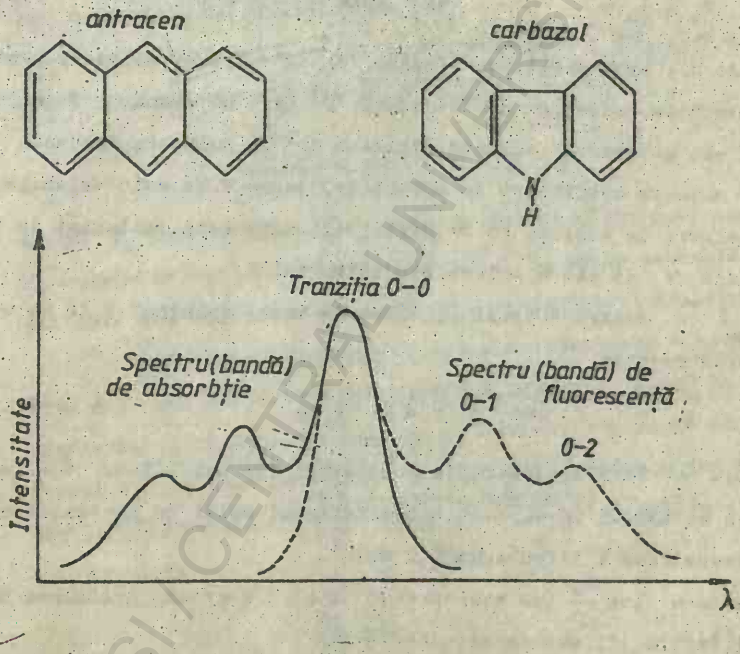


Fig.V.5.
Spectre de absorbţie şi de fluorescenţă idealizate

Pînă acum ne-am referit la molecule libere- situaţie ce se poate întîlni cînd substanţa se află în stare de vapori rarefiaţi (într-o incintă vidată).

Să considerăm, în continuare, că moleculele substanței fluorescente se află în soluție (în fază condensată), adică substanța se dizolvă într-un solvent.

Dacă pe un strat de soluție de grosime ℓ cade un fascicul de radiații monocromatice având intensitatea I_o, la ieșirea din strat, intensitatea I_t a fasciculului va fi dată de legea lui Lambert - Beer :

$$I_t = I_o e^{-k c' \ell} \quad \text{sau} \quad \ln \frac{I_o}{I} = k c' \ell \qquad \text{V.16}$$

unde k - este secțiunea eficace (în cm^2) a unei molecule pentru absorbția radiației de frecvență ν iar c' -numărul de molecule ale substanței solvite, dintr-un cm^3 de soluție. Produsul kc' se numește coeficient de absorbție. Legea V.16 este valabilă desigur, în ipoteza că se neglijează absorbția radiației de frecvență ν de către moleculele solventului.

Pentru scopuri practice în locul relației V.16 se utilizează relația :

$$\log \frac{I_o}{I} = \varepsilon c \ell = \mathcal{E} \qquad \text{V.17}$$

unde c- este concentrația substanței (în mol/litru), ℓ = lungimea stratului în cm, $\mathcal{E}$ = coeficientul molar de excitație având dimensiunea : litru x cm^{-1} x mol^{-1}.

Mărimea $\log \frac{I_o}{I}$ (de asemenea și $\varepsilon c \ell$) a primit denumirea de extincție (E) sau densitatea optică :

Legătura dintre formulele V.16 și V.17 se realizează prin următoarea relație :

$$k c' = 2{,}3\ \varepsilon c \qquad \text{V.18}$$

Să presupunem că excităm fluorescența cu radiații monocromatice de o anumită lungime de undă λ (radiații din spectrul de absorbție) și că intensitatea radiațiilor absorbite de către

moleculele substanţei solvite este I_a. Intensitatea totală Q a radiaţiilor de fluorescenţă emise (a spectrului de fluorescenţă) va fi :

$$Q = \int_0^{\infty} I_f(\bar{\nu})\, d\bar{\nu} \qquad V.19$$

$I_f(\bar{\nu})$ - fiind intensitatea radiaţiilor monocromatice, din spectrul de fluorescenţă, avînd numărul de undă $\bar{\nu}$.

Prin definiţie rezultă că Q este proporţională cu aria spectrului (a benzii) de fluorescenţă.

Randamentul cuantic al fluorescenţei, φ_F, poate fi definit şi ca raportul dintre Q şi I_a :

$$\varphi_F = \frac{Q}{I_a} \qquad V.20$$

Q şi I_a exprimîndu-se în einsteini (un einstein este energia a N_A cuante de radiaţii electromagnetice, teoretic necesară excitării unui mol dintr-o substanţă; N_A - numărul lui Avogadro).

Randamentul cuantic al fluorescenţei unei substanţe solvite este mai mic decît al substanţei aflate în stare de vapori depinzînd şi de natura solventului. Aceasta din cauză că, pe durata stării excitate, unele din moleculele substanţei solvite pot ceda energia lor de excitare moleculelor de solvent.

Ţinînd seama că $I_a = I_o - I_t$ relaţia V.20 devine :

$$Q = \varphi_F (I_o - I_t) \qquad V.21$$

Utilizînd V.16, relaţia V.21 devine :

$$Q = \varphi_F \cdot I_o (1 - e^{-kc'\ell}) = \varphi_F I_o \left[kc'\ell - \frac{(kc'\ell)^2}{2} + \frac{(kc'\ell)^3}{6} - \ldots \right] \qquad V.22$$

Ţinînd seama de relaţia V.18, se obţine :

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Q = \varphi_F \cdot I_o (2,3 \varepsilon c l) \left[1 - 2,3 \frac{\varepsilon c l}{2} + \frac{(2,3 \varepsilon c l)^2}{6} - \ldots \right] \qquad V.23$$

In cazul soluţiilor diluate, slab absorbante, $\varepsilon c l$ este mic astfel încît în V.23 se pot neglija puterile acestei mărimi. Se va obţine :

$$Q = \varphi_F \cdot I_o (2,3 \varepsilon c l) = 2,3 \varphi_F \cdot I_o \cdot E \qquad V.24$$

Conform ultimei relaţii, pentru a avea o intensitate cît mai mare a spectrului de fluorescenţă (cerinţă impusă de instalaţia experimentală), trebuie să se excite fluorescenţa cu radiaţii pentru care excitaţia E are valoarea cea mai mare, adică cu radiaţii avînd lungimea de undă egală cu cea a maximului benzii de absorbţie.

b. Principiul metodei de determinare a randamentului cuantic al fluorescenţei soluţiilor diluate prin metoda relativă.

Determinarea lui φ_F cu ajutorul relaţiei V.24 este dificilă deoarece presupune determinarea lui Q şi a lui I_o în unităţi absolute.

Metoda relativă de determinare a lui φ_F este mult mai simplă, ea presupunînd să se cunoască randamentul cuantic al fluorescenţei soluţiei, cu un anumit solvent, al unei substanţe de referinţă.

Raportul dintre Q_2 al substanţei de cercetat şi Q_1 al substanţei de referinţă, ambele substanţe fiind solvite în acelaşi solvent, raport egal cu cel al ariilor S_2 şi S_1 ale spectrelor de fluorescenţă ale celor două soluţii va fi, ţinînd seama de relaţia V.24, egal cu :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{\varphi_F^{(2)} \cdot I_o^{(2)} \cdot E_2}{\varphi_F^{(1)} \cdot I_o^{(1)} \cdot E_1}$$

Din ultima relaţie rezultă :

$$\varphi_F^{(2)} = \varphi_F^{(1)} \cdot \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{I_o^{(1)}}{I_o^{(2)}} \qquad V.25$$

In cazul când compusul de referinţă se solvă într-un solvent având indicele de refracţie n_1 iar compusul de studiat într-un solvent cu indicele de referinţă n_2, membrul al doilea din V.25 trebuie înmulţit cu $(n_2/n_1)^2$.

c. Descrierea instalaţiei şi a modului de lucru

- Se prepară soluţiile în alcool etilic a celor două substanţe :antracenul (substanţa de referinţă) şi carbozolul (substanţa de studiat). Concentraţiile celor două soluţii nu trebuie să fie mai mari de 10^{-5} M /litru;

- Se înregistrează spectrele de absorbţie ale celor două soluţii, la spectrofotometrul Specord UV-VIS, şi se determină, pentru fiecare, lungimea de undă a maximului benzii de absorbţie de la λ mari (λ_{max}), precum şi extincţia E corespunzătoare maximului.

Spectrele de fluorescenţă se pot obţine cu o instalaţie prezentată schematic în fig.V.6.

- Se înregistrează spectrele de fluorescenţă ale celor două soluţii, utilizîndu-se pentru excitarea fluorescenţei radiaţii având lungimea de undă egală cu $\lambda_{max}^{(1)}$ respectiv $\lambda_{max}^{(2)}$

Dacă la înregistrarea spectrelor de fluorescenţă s-au utilizat lărgimi ale fantelor monocromatorului de excitare egale cu F_1, respectiv F_2, cît mai înguste, (fantele monocromatorului

BCU CLUJ CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

de analiză păstrîndu-se aceleaşi pentru ambele soluţii) atunci raportul $I_o^{(1)}/I_o^{(2)}$ va fi dat de următoarea relaţie :

$$\frac{I_o^{(1)}}{I_o^{(2)}} = \frac{k_1 F_1}{k_2 F_2} \qquad \text{V.26}$$

unde k_1 şi k_2- sînt nişte factori de corecţie care ţin seama de distribuţia energiei în spectrul lămpii de Xenon.

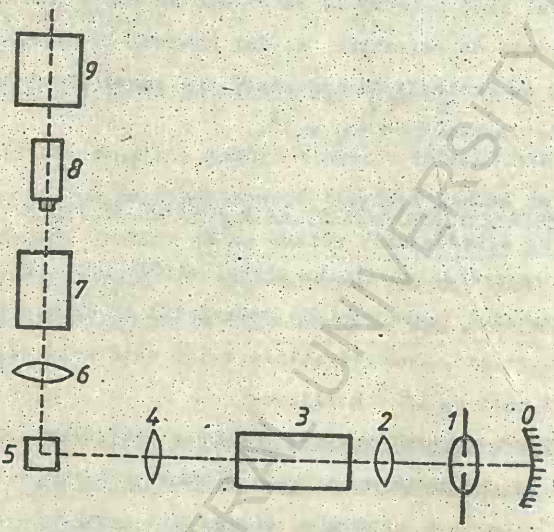


Fig.V.6

Schema instalaţiei de fluorescenţă
0- oglindă; 1- sursă de excitare (lampă de Xenon), 2,4,6 - lentile de focalizare; 3- monocromator de excitare; 7- monocromator de analiză; 8- fotomultiplicator cu sursă de alimentare; 9- amplificator de curent continuu cuplat cu un înregistrator.

Ţinînd seama de V.26, relaţia V.25 devine :

$$\varphi_F^{(2)} = \varphi_F^{(1)} \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{k_1 F_1}{k_2 F_2} \qquad \text{V.27}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- Se măsoară cu planimetrul ariile S_2 și S_1, în unități arbitrare și se calculează $\varphi_F^{(2)}$ (pentru soluția antracenului în alcool etilic $\varphi_F^{(1)} = 0,27$).

Observație Spectrul de fluorescență se înregistrează în laborator având pe abscisă lungimea de undă. Ori, conform V,19, Q este proporțională cu aria benzii de fluorescență, trasate luînd în abscisă numărul de undă $\bar{\nu}$. Pe de altă parte fotomultiplicatorul cu ajutorul căruia se înregsitrează spectrul prezintă efect fotoelectric selectiv (are o anumită curbă de sensibilitate în funcție de λ) iar semilărgimea benzii transmise de monocromatorul de analiză variază și ea cu λ (monocromatorul de analiză fiind cu prismă). Ținînd seama de cele trei observații, spectrele de fluorescență obținute ar trebui corectate și retrasate. Se poate renunța, însă, la aceste operații în cazul cînd cele două spectre sînt situate în același domeniu spectral, cum este cazul cu cei doi compuși utilizați.

Tabel de date experimentale

Nr. det.	$\varphi_F^{(1)}$	S_1 (div)	S_2 (div)	R_1	R_2	k_1	k_2	F_1 (nm)	F_2 (nm)	$\varphi_F^{(2)}$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

23. Spectrele electronice de absorbţie ale moleculelor complexe. Determinarea frecvenţei tranziţiei electronice pure (ν_{oo})

a. Noţiuni introductive

Este cunoscut că orice sistem atomic (atomi, molecule, complecşi moleculari) conform teoriei cuantice, este stabil dacă se află în aşa numite stări staţionare. Trecerea sistemelor atomice dintr-o stare staţionară în alta poate să se facă pe două căi: 1) prin tranziţii radiative, cînd sistemul atomic absoarbe, emite sau difuzează o radiaţie electromagnetică şi 2) prin tranziţii neradiative, cînd se produce un schimb de energie între sistemul studiat şi alte sisteme (ciocnirile moleculelor cu diferite particule, reacţii chimice, etc.).

Pentru calcularea energiilor diverselor stări în care poate să se găsească un sistem atomic este necesar să se rezolve ecuaţia lui Schrödinger asociată sistemului. Ecuaţia se scrie în sistemul de coordonate cartezian legat de moleculă. Centrul sistemului de coordonate coincide cu centrul de masă al moleculei, iar acesta este dat, într-o primă aproximaţie, de centrul de masă al nucleelor din structura moleculei. In spectroscopia electronică şi de vibraţie se alege, de obicei, un asemenea sistem de coordonate încît să se poată neglija mişcarea de translaţie şi de rotaţie a moleculei. Acest fapt permite cercetarea spectrelor de vibraţie şi a celor electronice în condiţiile neglijării energiei de rotaţie a sistemului considerat şi deci şi a interacţiunilor mişcărilor electronice de vibraţie cu mişcarea de rotaţie.

Aproximaţia care se face este complet justificată pentru descrierea principalelor legităţi din spectrele electronice şi de vibraţie ale moleculelor poliatomice. De fapt apariţia structurii de rotaţie în spectrele electronice şi de vibraţie se observă doar la gaze şi la un număr restrîns de molecule (de tipul particulelor biatomice şi triatomica).

In aceste condiţii, pentru o moleculă oarecare, ecuaţia lui Schrodinger se poate scrie sub forma :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial z_i^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha\frac{1}{m_\alpha}\left(\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial x_\alpha^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial y^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial z^2}\right)+\left(\sum_{\substack{i,j\\ i>j}}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}+\sum_{\substack{\alpha,\beta\\ \alpha>\beta}}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha,\beta}}\right)\psi_{ev}=E\psi_{ev} \qquad V.28$$

în care: m_e - este masa electronului; m_α - masa nucleului; ψ_{ev} - funcţia de undă a sistemului; $r_{ij}=(x_i-x_j)^2+(y_i-y_j)^2+(z_i-z_j)^2$ este distanţa dintre electronul i şi electronul j din sistemul considerat; $r_{i\alpha}$ - distanţa dintre electronul i şi nucleul α; $r_{\alpha,\beta}$ - distanţa dintre nucleul de ordinul α şi cel de ordinul β; Z_α şi Z_β sînt sarcinile nucleelor, în care ca unitate de sarcină a fost luată sarcina electronului.

In ecuaţia V.28 primul termen corespunde energiei cinetice a electronilor. Sumarea se face după toţi electronii din molecula considerată. Al doilea terman dă energia cinetică a nucleelor. Sumarea se face, de asemenea, după toate nucleele. Al treilea termen este constituit dintr-o componentă ce dă energia potenţială care corespunde respingerii coulombiene dintre doi electroni (primul termen din paranteză), dintr-o altă componentă care dă energia potenţială a atracţiei coulombiene dintre un electron şi un nucleu (al doilea termen din paranteză) şi dintr-o

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

componentă care dă energia potenţială a respingerii coulombiene dintre nuclee(al treilea termen din paranteză).

Deoarece ecuaţia V.28 este scrisă în aproximaţia coulombiană înseamnă că au fost neglijate interacţiunile magnetice slabe.

Rezolvînd ecuaţia V.28 se găseşte doar distribuţia spaţială a funcţiei de undă totale. Nu se obţine şi partea funcţiei de undă care să descrie şi existenţa spinului, deoarece în ecuaţia V.28 nu intră spinul electronului.

Rezolvarea exactă a ecuaţiei V.28 pentru cazul moleculelor complexe nu este, deocamdată, posibilă. De aceea, se fac unele aproximări. Intrucît $m_\alpha \gg m_e$, se poate considera că funcţia de undă ψ_{ev} se va modifica neînsemnat odată cu modificarea nucleelor, în comparaţie cu vitezele pe care le suferă atunci coordonatelor cînd se modifică coordonatele electronilor.

Neglijînd termenul al doilea din ecuaţia V.28 admitem că nucleele nu se mişcă şi ne situăm deci în aşa numita aproximaţie adiabatică. In aceste condiţii, problema se reduce la studiul mişcării electronilor în cîmpul mai multor centre de sarcini fixe (nuclee). In consecinţă ecuaţia V.28 se poate scrie sub forma :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\psi_e}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\psi_e}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\psi_e}{\partial z_i^2}\right)+\left(\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{z_\alpha}{r_{i\alpha}}\right)\psi_e = E_e\psi_e \qquad V.29$$

Natural, în această ecuaţie ψ_e reprezintă funcţia de undă care descrie numai mişcarea electronilor. Facem precizarea că neglijînd termenul al doilea din ecuaţia V.28 s-a neglijat doar mişcarea de translaţie şi de rotaţie a nucleelor. Dar nucleele din molecula considerată pot ocupa poziţii diferite în urma unor deformări ale moleculei, de pildă. Aceste modificări ale poziţiilor nucleelor faţă de sistemul de coordonate legat de moleculă pot

fi scrise cu ajutorul aşa numitelor coordonate normale sau generalizate (q_k). Amintim,cu acest prilej, că prin coordonate normale sau generalizate se înţeleg nişte parametri independenţi unul de altul, care determină univoc poziţia sistemului, numărul lor fiind egal cu numărul gradelor de libertate ale sistmului considerat.

Evident, soluţiile ecuaţiei V.29 vor depinde de valorile coordonatelor generalizate, adică:

$$E_e = E_e(q_k) \quad \text{şi} \quad \psi_e = \psi_e(x_i, q_k)$$

Dacă coordonatele q_k se modifică în mod continuu, atunci valorile proprii E_e, vor fi distribuite pe o numită suprafaţă (pentru o moleculă biatomică se obţine doar o curbă). O asemenea suprafaţă poartă numele de suprafaţă potenţială a moleculei poliatomice (sau curba energiei potenţiale, în cazul moleculei biatomice). Menţionăm că fiecare stare electronică a unei molecule poliatomice este caracterizată printr-o suprafaţă potenţială. Suprafeţele potenţiale ale diferitelor stări electronice se deosebesc mult una de alta după formele pe care le pot avea. Dacă aceste suprafeţe nu prezintă nici un minim, atunci stările electronice sînt instabile; dacă au însă cel puţin un minim, atunci ele sînt stabile.

Cu ajutorul metodelor spectrale de studiu a stărilor energetice în care se pot găsi moleculele s-a stabilit că fiecărei stări electronice moleculare îi putem asocia cîte un sistem de stări energetice de vibraţie în care pot să se găsească moleculele de cercetat. In cazul moleculelor poliatomice complexe fiecărui nivel electronic îi corespunde un număr foarte mare de niveluri energetice de vibraţie, iar fiecărui nivel de vibraţie cîte un sistem de nivele de rotaţie, care, în cazul unor rezerve nu prea mici de energie de vibraţie, formează o succesiune continuă. O asemenea succesiune se obţine atît pentru starea electro-

nică fundamentală, cît şi pentru stările electronice excitate. Pentru starea electronică fundamentală (de bază) şi prima excitată avem tabloul reprezentat schematic în fig.V.7

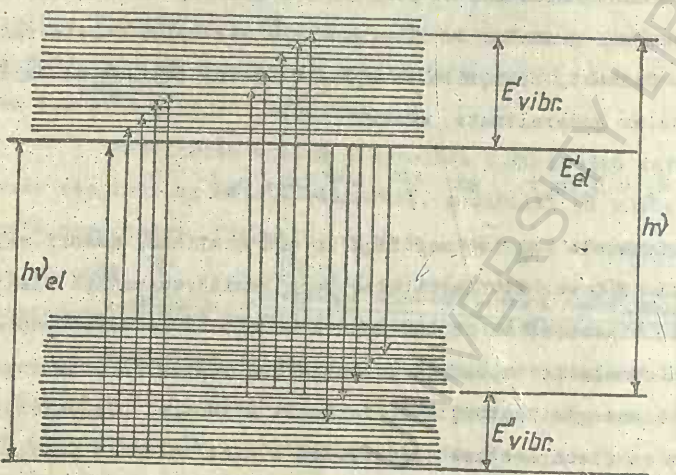


Fig.V.7

Tranziţiile electronice moleculare de pe nivelul electronic fundamental pe cel excitat sînt însoţite de apariţia unei benzi largi de absorbţie, asemănătoare pentru un număr imens de molecule aflate atît în stare gazoasă, cît mai ales în fază condensată. Pentru un număr apreciabil de molecule, în afară de benzile largi de absorbţie se observă şi benzi largi de emisie, de regulă o singură bandă care corespunde tranziţiei de pe primul nivel electronic excitat pe cel fundamental, deci are loc un proces invers procesului de absorbţie. Legătura dintre banda de absorbţie de la lungimi de undă mari şi banda de emisie corespunzătoare este determinată de proprietăţile moleculei respective, considerată ca un sistem care se supune unor anumite legi statistice.

Banda de absorbţie de la lungimi de undă mari corespunde tranziţiilor de pe nivelele de vibraţie ale stării electronice fundamentale (inferioare), excitate la o temperatură dată, pe diverse niveluri de vibraţie ale stării electronice superioare. La temperaturi joase, cînd practic toate moleculele se găsesc în starea de vibraţie dată de numărul cuantic de vibraţie $v'' = 0$ şi sînt posibile tranziţii numai din această stare de vibraţie, banda de absorbţie are o limită spre lungimi de undă mari, pentru o frecvenţă ν_{el} corespunzătoare variaţiei $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$ a energiei electronice. Cu creşterea temperaturii tot mai multe molecule pot trece în stări de vibraţie de energie mai mare. In felul acesta absorbţia se produce de pe nivele de vibraţie de energie mai înaltă ale stării electronice inferioare şi acest lucru determină o deplasare a benzii de absorbţie spre numere de undă mai mici (fig.V.8)

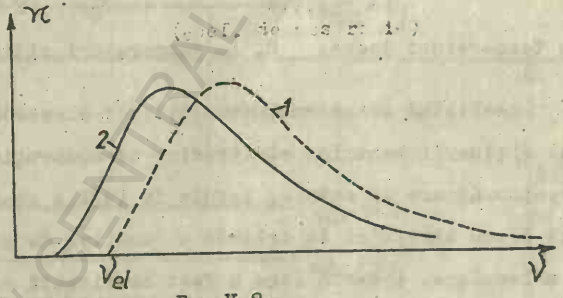


Fig.V.8

1. La temperaturi joase; 2. La temperaturi ridicate

Pentru explicarea formei conturului bandei de absorbţie trebuie să ţinem seama în primul rînd cont de faptul că, în cazul unor configuraţii de echilibru a nucleelor pentru stările electronice fundamentală şi excitată nu prea diferite, în conformitate cu principiul Frank-Condon , cele mai probabile tranziţii

vor fi acelea pentru care rezerva de energie de vibraţie nu se modifică prea mult.

In condiţiile în care moleculele din starea electronică excitată se află toate pe nivelul de vibraţie $E'_{vibr} = 0$, adică pentru numărul cuantic $v' = 0$, limita benzii de emisie dinspre lungimi de undă scurte (frecvenţe mari) va fi situată în dreptul frecvenţei ν_{el} (fig.V.9 (curba punctată)

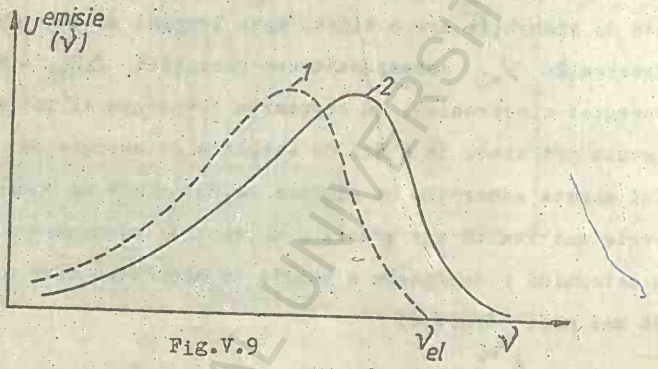


Fig.V.9

1.La temperaturi joase; 2. La temperaturi ridicate.

Analizînd mecanismul tranziţiilor electronice ce au loc în cazul obţinerii benzilor electronice de absorbţie şi a benzilor corespunzătoare de emisie, Levsin în 1931 a stabilit pe cale empirică legea simetriei în oglindă a benzilor de abdorbţie şi emisie moleculare. Această lege a fost confirmată calitativ pentru un număr mare de molecule fluorescente. In conformitate cu această lege, în scara frecvenţelor atît banda de absorbţie, cît şi banda de emisie au aceeaşi formă şi sînt situate simetric în raport cu frecvenţa $\nu_{el}(\nu_{oo})$, situată la jumătatea distanţei dintre maximele celor două benzi (fig.V.10).

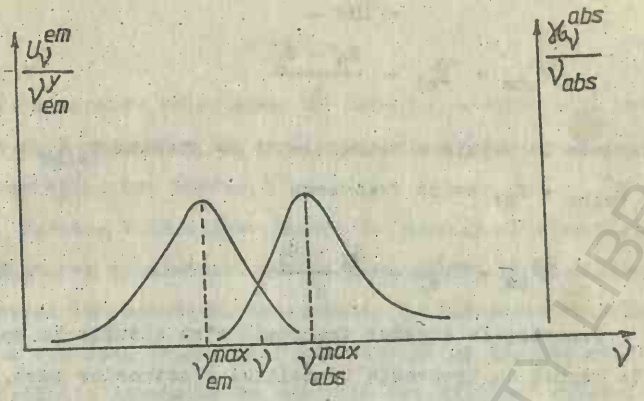


Fig.V.10

Legea simetriei în oglindă poate fi explicată dacă facem ipoteza că proprietăţile succesiunii nivelurilor de vibraţie pentru diverse stări electronice sînt aceleaşi (fig.V.11)

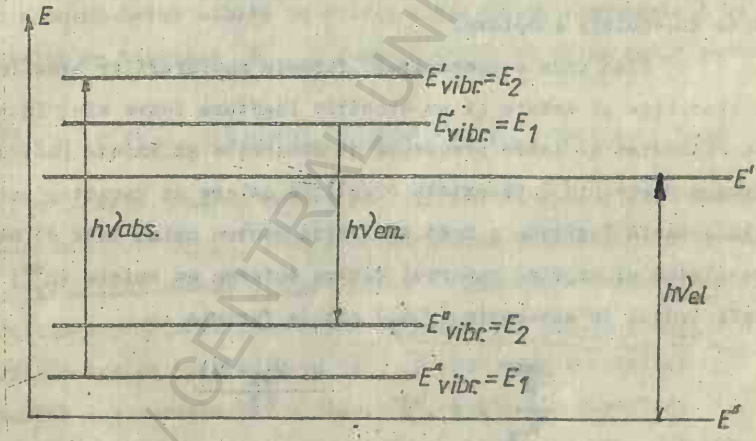


Fig. V.11

Analizînd schema nivelurilor energetice din fig.V.11 observăm că unei tranziţii de absorbţie de pe nivelul $E''_{vibr}=E_1$ pe nivelul $E'_{vibr}=E_2$, avînd frecvenţa

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\nu_{abs} = \nu_{el} + \frac{E_2 - E_1}{h} \qquad V.30$$

îi corespunde în emisie o tranziţie de pe nivelul $E'_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E''_{vibr} = E_2$, avînd frecvenţa :

$$\nu_{em} = \nu_{el} + \frac{E_1 - E_2}{h} \qquad V.31$$

Frecvenţele acestor tranziţii sînt situate în spectru simetric în raport cu frecvenţa tranziţiei electronice pure, ν_{el}.

Totuşi, există şi numeroase cazuri cînd legea simetriei în oglindă nu este respectată, înregistrîndu-se abateri considerabile. Aceste abateri sînt explicabile deoarece ipoteza privind echivalenţa proprietăţilor stărilor de vibraţie ale nivelurilor ce se combină nu trebuie să fie în mod obligatoriu valabilă pentru toate moleculele complexe.

Pînă acum s-au comparat formele contururilor benzilor de absorbţie şi emisie şi am stabilit legătura între ele. In plus, s-a constatat că între procesele de absorbţie şi emisie pentru fiecare frecvenţă dată există o relaţie ce are un caracter universal. Această legitate a fost stabilită pentru prima dată de Stepanov (1948) şi exprimă raportul dintre puterea de emisie (U_ν^{em}) şi coeficientul de absorbţie ($\varkappa_\nu$) dat de formula :

$$\frac{U_\nu^{em}}{\varkappa_\nu} = c \cdot \nu^3 \cdot e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}} \qquad V.32$$

unde c - este o constantă ce depinde de condiţiile de excitare ale spectrului de emisie. Se observă că odată cu creşterea frecvenţei ν, raportul dintre puterea de emisie şi coeficientul de absorbţie creşte brusc în apropierea valorii $\nu = \nu_{el}$ fapt care duce la o variaţie rapidă a coordonatelor U_ν^{em} şi $\varkappa_\nu$ (fig.V.10).

Relaţia V.32 permite calcularea, de exemplu, a conturului benzii de emisie dacă cunoaştem din datele experimentale conturului benzii de absorbţie, sau invers.

Formula V.32 a fost dedusă în ipoteza că moleculele aflate în starea electronică excitată se găsesc în echilibru termic cu mediul înconjurător. De asemenea la deducerea relaţiei V.32 nu se vor face (v.mai jos) nici un fel de ipoteze referitor la proprietăţile nivelelor de vibraţie ale stărilor electronice fundamentale şi excitată..

Deducerea relaţiei universale (V.32)

Puterea de absorbţie (energia absorbită în unitate de timp) a moleculelor aflate în starea electronică fundamentală şi pe nivelul de vibraţie E''_{vibr}, o putem scrie ca fiind egală cu :

$$U_{\nu}^{abs} = n''.f''(E''_{vibr}).h\nu B(E''_{vibr}, E'_{vibr})g'(E'_{vibr}).\rho(\nu) \qquad V.33$$

unde : n" - este numărul moleculelor aflate în starea electronică fundamentală; $f''(E''_{vibr})$ - ne dă distribuţia moleculelor pe nivelele de vibraţie a stării electronice fundamentale conform legii lui Boltzmann; $\rho(\nu)$- densitatea de radiaţie; $B(E''_{vibr}, E'_{vibr})$ - probabilitatea de absorbţie; $g'(E'_{vibr})$- ponderea statistică (gradul de degenerescenţă) a nivelului electronic superior.

Puterea de emisie spontană a moleculelor aflate în starea electronică excitată şi pe nivelul de vibraţie E'_{vibr} al acesteia este egală cu :

$$U_{\nu}^{em} = n'.f'(E'_{vibr}).h\nu A(E'_{vibr}, E''_{vibr}).g''(E''_{vibr}) \qquad V.34$$

unde : n'- este numărul de molecule aflate în starea electronică excitată; $f'(E'_{vibr})$- ne dă distribuţia moleculelor din starea

electronică excitată pe nivelurile de vibraţie ale acesteia; $A(E'_{vibr}, E''_{vibr})$ - este probabilitatea de emisie spontană; $g(E''_{vibr})$ - este ponderea statistică a nivelului electronic fundamental.

Definim, de semenea, mărimea numită puterea de absorbţie de volum ca fiind egală cu raportul dintre puterea de absorbţie şi densitatea de radiaţie.

$$a_\nu = \frac{U_\nu^{abs}}{\rho(\nu)} \qquad V.35$$

In aceste condiţii raportul dintre puterea de emisie şi puterea de absorbţie de volum va fi egală cu :

$$\frac{U_\nu^{em}}{a_\nu} = \frac{n'.f'(E'_{vibr}).A(E'_{vibr}, E''_{vibr}).g''(E''_{vibr})}{n''.f''(E''_{vibr}).B(E''_{vibr}, E'_{vibr}).g'(E'_{vibr})} \qquad V.36$$

Intre probabilităţile de tranziţie pentru emisie spontană şi pentru absorbţie se poate scrie relaţia

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi h\nu_{ik}}{c^3} \cdot B_{ik} \qquad V.37$$

Dacă stărilor nedegenerate de energie E'_{vibr} şi E''_{vibr} le corespund indicii k şi respectiv i, în cazul moleculelor complexe avem :

$$\frac{A(E'_{vibr}, E''_{vibr})}{B(E''_{vibr}, E'_{vibr})} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \qquad V.38$$

In conformitate cu legea de distribuţie a lui Boltzmann avem :

$$f''(E''_{vibr}) = k''\cdot g''(E''_{vibr})\cdot e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}} \qquad V.39$$

şi

$$f'(E'_{vibr}) = k'\cdot g'(E'_{vibr})\cdot e^{-\frac{E'_{vibr}}{kt}} \qquad V.40$$

Ţinînd cont de relaţiile V.38, V.39, V.40, relaţia V.36 devine:

$$\frac{U_{\nu}^{em}}{a_{\nu}} = \frac{n'k'\cdot e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{n''k''\cdot e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}}\cdot\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \qquad V.41$$

Intrucît procesul de absorbţie al unei cuante de energie $h\nu$ satisface egalitatea :

$$E''_{vibr} + h\nu = h\nu_{el} + E'_{vibr} \qquad V.42$$

raportul $\dfrac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}}$ devine egal cu :

$$\frac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}} = e^{-\frac{(E'_{vibr}-E''_{vibr})}{kT}} = e^{\frac{h(\nu_{el}-\nu)}{kT}} \qquad V.43$$

Folosind legile absorbţiei se poate demonstra că produsul dintre viteza luminii şi coeficientul de absorbţie $\varkappa_{\nu}$ este egal tocmai cu puterea de absorbţie de volum :

$$a_{\nu} = \varkappa_{\nu}\cdot c \qquad V.44$$

Folosind relaţiile V.43 şi V.44, expresia V.41 devine:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{U^{em}}{\chi_\nu} = \frac{n'.k'}{n''.k''} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} \cdot e^{\frac{h(\nu_{el}-\nu)}{kT}} \qquad V.45$$

Notînd: $\frac{n'.k'}{n''.k''} \cdot \frac{8\pi h}{c^2} = C$ obţinem :

$$\frac{U_\nu^{em}}{\chi_\nu} = C \cdot \nu^3 \cdot e^{\frac{h(\nu_{el}-\nu)}{kT}}$$

Relaţia universală obţinută se foloseşte des sub formă logaritmică, dată de expresia :

$$F(\nu) \triangleq \ln \frac{U_\nu^{em}/\nu^4}{\chi_\nu/\nu} = \text{const} - \frac{h\nu}{kT} \qquad V.46$$

Dacă conturul benzilor de absorbţie şi emisie îl trasăm în coordonatele din fig.V.10, din construcţia graficului funcţiei V.46 putem să determinăm temperatura moleculelor în stare excitată. Numeroase verificări experimentale ale relaţiei V.32 au arătat că în medii condensate în multe cazuri se îndeplineşte condiţia:

$$T^{*}_{\text{calculată}} = T_{\text{mediului}} \qquad V.47.$$

Precizăm că $T^{*}_{\text{calculată}}$ o aflăm din panta dreptelor $F(\nu)$.

Modul de lucru

Dintre metodele de determinare a frecvenţelor tranziţiilor electronice pure vom folosi doar metoda dată de Stepanov şi Kazacenko . Metoda se bazează pe relaţia universală a lui Stepanov V.32 care exprimă legătura dintre coeficientul de absorbţie χ_ν şi puterea de emisie U_ν^{em}, pentru una şi aceeaşi

frecvenţă ν (fie din domeniul Stokes, fie din domeniul anti-stokes în raport cu frecvenţa tranziţiei electronice pure).

Pentru determinarea frecvenţelor tranziţiilor electronice pure în absorbţie (ν_{el}^{abs}) şi în emisie (ν_{el}^{em}) în lucrarea [ ] sînt folosite relaţiile :

$$\frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs} + \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} + \delta\nu} = \frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs} - \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} - \delta\nu} \cdot e^{\frac{h\delta\nu}{kT}} \qquad V.48$$

$$\frac{U^{em}(\nu_{el}^{em} - \delta\nu)}{(\nu_{el}^{em} - \delta\nu)^4} = \frac{U^{em}(\nu_{el}^{em} + \delta\nu)}{(\nu_{el}^{em} + \delta\nu)^4} \cdot e^{\frac{h\delta\nu}{kT}} \qquad V.49$$

Aceste relaţii leagă coeficienţii de absorbţie, $\varkappa(\nu)$, respectiv puterile de emisie, $U^{em}(\nu)$ pentru frecvenţele Stokes şi antistokes de frecvenţa tranziţiei electronice pure. Aplicarea acestor relaţii pentru determinarea frecvenţelor tranziţiilor electronice pure, în absorbţie şi separat în emisie, nu este legată de existenţa simetriei în oglindă a spectrelor electronice analizate. Precizia de determinare a frecvenţelor ν_{el}^{abs} şi ν_{el}^{em} este de aproximativ $\pm$ 50 cm^{-1}.

Un exemplu de calcul al frecvenţei ν_{el}^{abs} pentru molecula de antracen solvită în tetraclorură de carbon este dat în tabelul-1.

*) $$\frac{A}{B} = \frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs} + \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} + \delta\nu} \Big/ \frac{\varkappa(\nu_{el}^{abs} - \delta\nu)}{\nu_{el}^{abs} - \delta\nu}$$

Tabelul 1

$\delta\nu$ (cm^{-1})	$e^{\frac{h\delta\nu}{kT}}$	$\frac{A}{B}$ *)	ν_{el}^{abs} (cm^{-1})	Obs.
100	1,6	1,6		
200	2,6	2,6		
300	4,2	3,4	26.360	
400	6,7	6,0		
500	10,9	10,0		
600	17,6	18,5		

Etapele de lucru

1. Obţinerea spectrelor electronice de absorbţie în coordonate $\left[\bar{\nu}\ ,\ E(\text{densitate optică})\right]$.

2. Trasarea spectrelor de absorbţie în noile coordonate $\left[\frac{\varkappa(\nu)}{\bar{\nu}}\ ,\ \bar{\nu}\right]$ $\left(\frac{E_\nu}{\bar{\nu}} \approx \frac{\varkappa(\nu)}{\bar{\nu}}\right)$.

3. Compararea raportului A/B în care au fost introduse valorile $\pm\ \delta\nu$ ale frecvenţelor Stokes şi antistokes din relaţia V.48 cu frecvenţele corespunzătoare obţinute din datele experimentale raportate la frecvenţa tranziţiei electronice pure.

Este necesar să subliniem că între valorile densităţilor optice $E(\nu)$ şi noile ordonate calculate $\frac{\varkappa_\nu}{\nu}$ există o directă proporţionalitate. Prin urmare, valorile $\frac{\varkappa_\nu}{\nu}$ se normează în aşa fel încît spectrul de absorbţie să fie reprezentat în coordonatele $\left[\frac{\varkappa(\nu)}{\nu}, \nu\right]$ pe o jumătate de coală.

Valorile ordonatelor $\frac{\varkappa(\nu_{el}+\delta\nu)}{\nu_{el}+\delta\nu}$ şi a $\frac{\varkappa(\nu_{el}-\delta\nu)}{\nu_{el}-\delta\nu}$ se aleg la intervale spectrale egale cu 100, 200, 300, 400, 500 şi 600 cm^{-1} în raport cu o valoare a frecvenţei ν pe care o considerăm aproape egală cu valoarea tranziţiei electronice pure ν_{el} (fig.V.12)

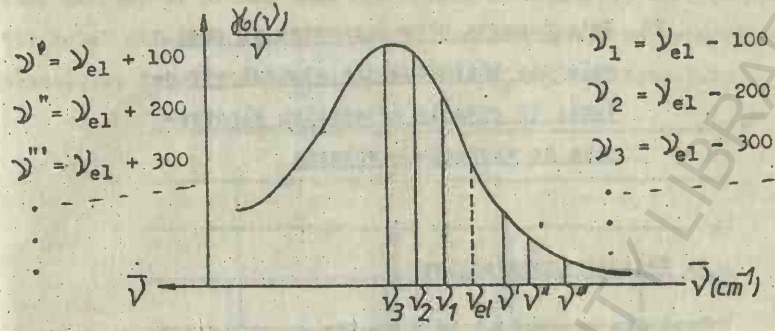


Fig.V.12

Dacă valorile raportului A/B nu sînt apropiate de valorile mărimii e $\frac{h\delta\nu}{kT}$ (tabelul 1) pentru aceleaşi intervale spectrale atunci vom alege prin încercări alte mărimi ale frecvenţei pînă cînd valorile raportului A/B şi a lui e $\frac{h\delta\nu}{kT}$ vor coincide în limitele erorilor permise de metodă (v.exemplul dat în tabelul 1).

Se vor obţine spectrele electronice de absorbţie ale antracenului solvit în benzen sau alt solvent aflat la dispoziţie. Pentru grosimi ale stratului absorbant de 5-10 mm concentraţia soluţiei trebuie să fie de 10^{-4} - 10^{-5} mol/litru.

Tabel de date experimentale

Nr. crt	$\delta\nu$ (cm^{-1})	$E(\nu_{el}+\delta\nu)$	$E(\nu_{el}-\delta\nu)$	A/B	ν_{el} (cm^{-1})	Obs.

24. Determinarea unor parametri ai unei molecule biatomice din studiul structurii de rotaţie a benzilor electronice de vibraţie - rotaţie

a. Noţiuni introductive

După cum s-a arătat la lucrarea nr.22, fiecărui nivel electronic al unei molecule îi corespunde o succesiune de nivele de vibraţie iar fiecărui nivel de vibraţie îi corespunde o succesiune de nivele de rotaţie (fig.V.4). Astfel, la tranziţia între două nivele electronice, spectrul de absorbţie sau emisie al moleculei va conste dintr-o succesiune de benzi, corespunzătoare tranziţiilor între nivelele de vibraţie ale celor două nivele electronice, fiecare bandă fiind formată dintr-o serie de linii apropiate ce apar în urma tranziţiilor între nivelele de rotaţie a două stări de vibraţie. Ansemblul acestor benzi de vibraţie-rotaţie formează spectrul electronic al moleculei (banda electronică).

In cazul moleculelor poliatomice structura de vibraţie a spectrului electronice se observă mai rar (doar în cazul unor molecule plane) iar în ce priveşte structura de rotaţie a benzilor electronice de vibraţie-rotaţie ea nu poate fi pusă în evidenţă din cauza desimii nivelelor de rotaţie.

In cazul moleculelor biatomice, din cauza distanţei mai mari dintre nivelele de vibraţie cît şi dintre cele de rotaţie se evidenţiază atît benzile electronice de vibraţie-rotaţie cît şi structura de rotaţie a acestora. De exemplu, la molecula H_2, ce constituie obiect de studiu în această lucrare, spectrul

electronic de emisie (excitarea moleculei făcîndu-se la temperaturi înalte, în plasma unei descărcări în scînteie, deci în condiţii total diferite decît în cazul fluorescenţei), corespunzător tranziţiei între nivelele electronice S_0 şi S_1 (fig.V.13),

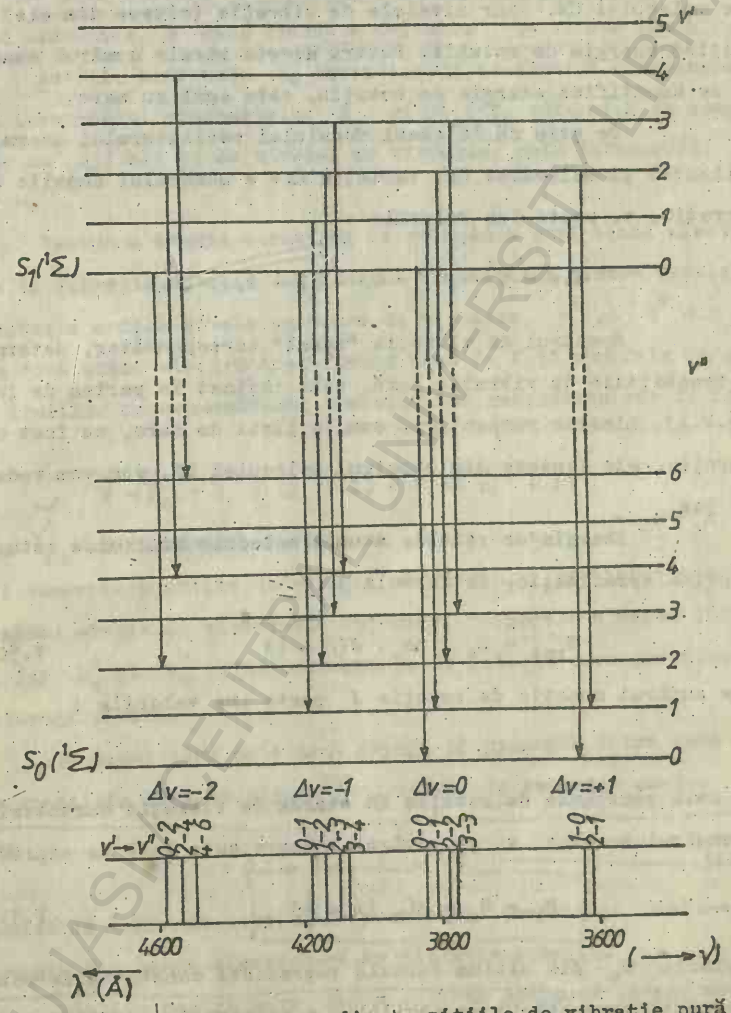


Fig.V.13. Schema unora din traziţiile de vibraţie pură pentru banda $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ a moleculei CN

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ambele nivele fiind de tip $^1\Sigma$, este format dintr-o serie de benzi electronice de vibraţie-rotaţie destul de bine structurate, situate în domeniul violet şi ultraviolet- apropiat. Pe fig.V.13, pentru simplitate, s-au trasat pentru cele două stări electronice ale moleculei CN, doar nivelele de vibraţie (cîtvea din ele) neglijînd energia de rotaţie. Pentru aceste nivele numărul cuantic J, ce cuantifică energia de rotaţie, este egal cu zero.

Se ştie că în cazul modelului oscilatorului anarmonic, aplicabil şi moleculei CN, variaţia Δv a numărului cuantic de vibraţie, v, poate lua valorile :

$$\Delta v = v' - v'' = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Spectrul de vibraţie "ideal" corespunzător, determinat de tranziţiile de vibraţie pură, este indicat în partea de jos a fig.V.13. Liniile respective, numite linii de zero, au fost deduse teoretic, ele lipsesc din spectrul moleculei CN, cum vom vedea mai jos.

Energia de rotaţie a unei molecule biatomice este dată, în primă aproximaţie, de formulă :

$$E_{rot} = B_v \cdot hc \cdot J(J+1) \qquad V.50$$

unde numărul cuantic de rotaţie J poate lua valorile :

$$J = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

B_v - este constanta de rotaţie în starea de vibraţie caracterizată de numărul cuantic v şi a cărei valoare este dată de expresia:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad V.51$$

Constanta B_e din ultima formulă reprezintă constanta de rotaţie corespunzătoare stării de echilibru a moleculei, ea fiind dată de relaţia :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} \qquad V.52$$

unde r- este distanţa de echilibru între cei doi atomi ai moleculei biatomice, μ- masa redusă a moleculei, c- viteza luminii.

Astfel, constanta B_v depinde atît de nivelul electronic, prin intermediul constantelor B_e şi α_e (α_e este mică în comparaţie cu B_e) cît şi de nivelul de vibraţie, prin intermediul lui v.

Pentru a studia structura de rotaţie a unei benzi electronice de vibraţie-rotaţie vom analiza tranziţiile dintre nivelele de rotaţie a două nivele oarecare de vibraţie, v' şi v" din cele două stări electronice. Ţinînd cont de V.50 numerele de undă ale liniilor corespunzătoare tranziţiilor respective vor fi date de :

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1) \qquad V.53$$

unde $\tilde{\nu}_0$ este numărul de undă al liniei de zero, J' şi J" sînt numerele cuantice de rotaţie al nivelului de vibraţie corespunzător nivelului electronic superior, respectiv a celui inferior, iar B'_v şi B''_v sînt constantele de rotaţie corespunzătoare aceloraşi nivele.

In cazul cînd cele două nivele electronice între care are loc tranziţia sînt de tipul $^1\Sigma$, regula de selecţie pentru J este

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \qquad V.54$$

Rezultă că linia de zero, corespunzătoare tranziţiei $J'=0 \leftrightarrow J''=0$ lipseşte din banda electronică de vibraţie-rotaţie.

Liniile pentru care $\Delta J = +1$ se grupează în aşa numita ramură R a benzii iar cele pentru care $\Delta J = -1$, formează ramura P.

In cazul ramurii R avem : $J' - J'' = 1$ de unde $J'' = J' - 1$;

prin înlocuire în V.53 se obţine :

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o + (B_v' + B_v'') J' + (B_v' - B_v'') J'^2 \qquad V.55$$

$$J' = 1,2,3,...$$

Pentru ramura P vommavea : $J' - J'' = -1$ şi înlocuind $J' = J'' - 1$ în relaţia V.55 se obţine :

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o - (B_v' + B_v'') J'' + (B_v' - B_v'') J''^2 \qquad V.56$$

$$J'' = 1,2,3,...$$

Relaţiile V.55 şi V.56 pot fi reunite în una singură:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o + (B_v' + B_v'') m + (B_v' - B_v'') m^2 \qquad V.57$$

unde $m = J' = 1,2,3,...$ pentru ramura R şi $m = -J'' = -1,-2,-3...$ pentru ramura P.

Relaţiile V.55 - V.57 ne arată că, dacă $B_v' > B_v''$, liniile ramurii R se răresc, odată cu creşterea lui J' (sau a lui m), iar cele ale ramurii P se îndesesc cu creşterea lui J'' (sau a lui $|m|$). Cînd $B_v' < B_v''$ îndesirea liniilor are loc în ramura R. Indesirea liniilor într-una din ramuri duce la formarea aşa numitului cap de bandă, ce poate fi uşor observat experimental.

In cazul tranziţiei $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ a moleculei CN este satisfăcută prima condiţie. In fig.V.14 se prezintă, pentru această moleculă, diagrama unora din tranziţii şi structura de rotaţie a benzii electronice de vibraţie-rotaţie : $v' = 0 \longrightarrow v'' = 0$, pe scurt banda 0 - 0 (ce face parte din banda electronică $^1\Sigma - {}^1\Sigma$).

Dacă se prezintă grafic relaţia V.57 în coordonatele $(\tilde{\nu}, m)$ se obţine o parabolă, numită parabolă Fortrat. Parabola Fortrat pentru banda analizată în fig.V.14 este prezentată în fig.V.15, dar de data aceasta s-a ţinut seama de un număr mai mare de tranziţii.

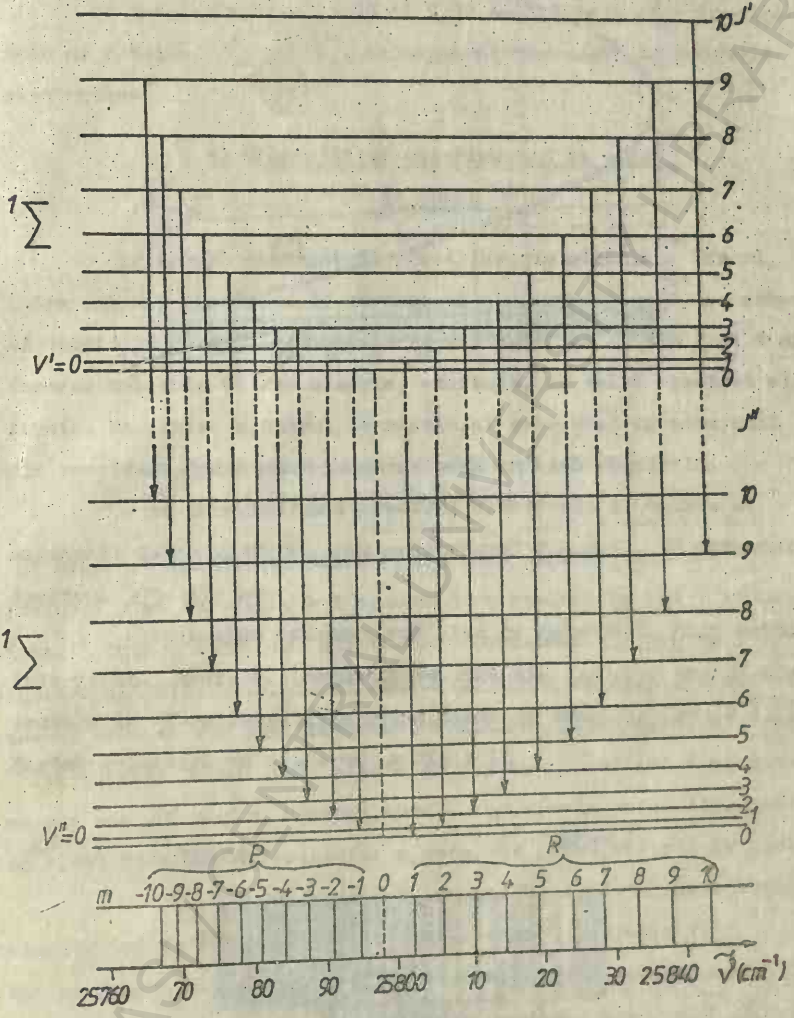


Fig.V.14. Diagrama tranziţiilor şi structura de rotaţie a benzii electronice de vibraţie-rotaţie „0 - 0" (ce face parte din banda $^1\sum - {}^1\sum$) a moleculei CN

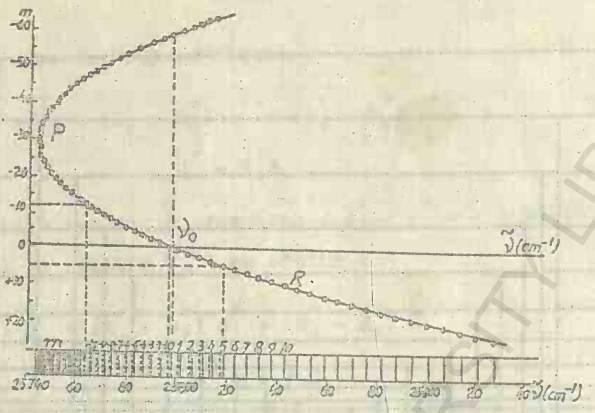


Fig.V.15. Parabola Fortrat pentru banda 0-0 a moleculei CN (banda de la 3883 Å)

Se observă din figură atît formarea capului de bandă în ramura P cît şi întoarcerea ramurii P a parabolei spre frecvenţe mari, ce duce la dublarea liniilor din cele două ramuri (liniile punctate), faţă de cazul prezentat în fig.V.14, liniile corespunzătoare întoarcerii ramurii P îndreptîndu-se una de alta pe măsura creşterii lui $|m|$. Desigur că aceste linii luînd naştere prin tranziţii între nivele cu J mari (pentru $m \approx -30$, aşa cum se observă din fig.V.15) vor avea o intensitatea mai mică decît cele corespunzătoare lui J (sau m) de valori mici.

Diferenţele dintre numerele de undă ale liniilor apropiate dintr-o bandă electronică de vibraţie-rotaţie (diferenţe de ordin I; $\Delta_I \tilde{\nu}(m)$) vor fi date de următoarea relaţie (ţinînd seama de V.57):

$$\Delta_I \tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_{m+1} - \tilde{\nu}_m = 2(B_v' - B_v'')m + 2B_v' \qquad V.58$$

Diferenţele de ordin II($\Delta_{II} \tilde{\nu}(m)$) definite ca $\Delta_I \tilde{\nu}(m+1) - \Delta_I \tilde{\nu}(m)$ vor fi date de relaţia :

$$\Delta_{II}\tilde{\nu}(m) = 2(B'_v - B''_v) \qquad V.59$$

Pe baza relaţiilor V.58 şi V.59 se pot determina constantele de rotaţie B'_v şi B''_v corespunzătoare celor două nivele electronice.

d) Dispozitivul experimental şi modul de lucru

In timpul descărcării electrice, în atmosferă liberă, între cei doi electrozi de cărbune ai unui spectrograf, se creează condiţii, datorită temperaturii ridicate, ca atomii C şi N să formeze molecula CN iar aceasta, excitată, să emită spectrul electronic. De altfel spectrul de emisie al moleculei CN este unul din spectrele "parazite" ce deranjează analiza spectrală.

- Se înregistrează spectrul electronic de emisie al moleculei CN cu ajutorul unui spectrograf P.G.S.-2, în domeniul spectral 305- 470 nm

- Utilizînd comparatorul Abbé se determină, prin metoda interpolării liniare, lungimile de undă ale liniilor benzii electronice de vibraţie-rotaţie avînd capul de bandă la 3883,4 Å. Banda respectivă va apare ca în fig.V.16.

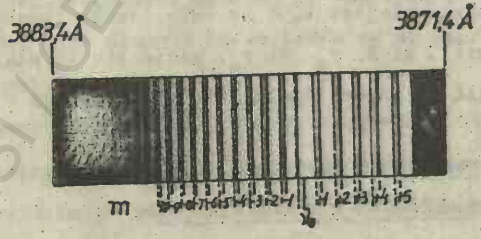


Fig.V.16. Structura de rotaţie a benzii 0-0 (de la 3883 Å) a moleculei CN

Din figură se observă că în ramura R se pot măsura doar 5 linii deoarece peste această ramură se suprapune o altă bandă şi anume ce avînd capul de bandă la 3871,4 Å.

- Se fac diferenţele de ordin I şi II pentru liniile măsurate (liniile cele mai intense ale fiecărui "dublet")

- Datele experimentale se trec într-un tabel de forma :

m	$\tilde{\nu}$	$\Delta_I\tilde{\nu}$	$\Delta_{II}\tilde{\nu}$	$\overline{\Delta_{II}\tilde{\nu}}$
+ 5				
+ 4				
.				
.				
.				

- Se reprezintă grafic $\Delta_I\tilde{\nu}$ în funcţie de m. Conform relaţiei V.58 trebuie să se obţină o dreaptă, avînd ordonata la origine : $2B_v'$.

- Cunoscînd B_v' şi $\Delta_{II}(\tilde{\nu})$ se va determina B_v'' pe baza relaţiei V.59

- Stiind că valorile lui α_e pentru cele două nivele electronice sînt : $\alpha_e' = 0{,}0231\ cm^{-1}$ şi $\alpha_e'' = 0{,}0185\ cm^{-1}$, se determină Be pentru cele două nivele, utilizînd relaţia V.51

- Pe baza relaţiei V.52 se calculează distanţele de echilibru dintre atomii C şi N, r_e' şi r_e'', respectiv în starea electronică fundamentală şi în cea excitată a moleculei CN

Descrierea comparatorului Abbé şi a modului de lucru cu acesta

Comparatorul Abbé este format din două microscoape M_1 şi M_2 fixate rigid de un suport S (fig.V.17). De acelaşi suport este fixată o bară B pe care se poate deplasa o măsuţă A.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

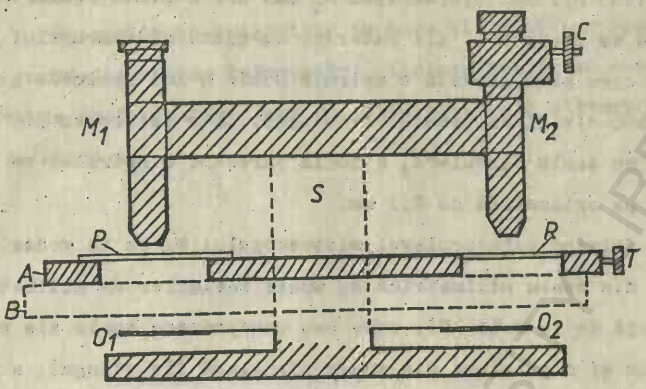


Fig.V.17. Comparatorul Abbé- schemă simplificată

In partea dreaptă a măsuţei, într-o deschidere a ei, este fixată o placă de sticlă R pe care este gravată o scală milimetrică avînd lungimea de 200 mm. In partea stîngă a măsuţei, deasupra altei deschideri se aşează placa spectrală P, avînd înregistrat pe ea spectrul de studiat. Oglinzile O_1 şi O_2 servesc la iluminarea plăcii spectrale, respectiv a scalei milimetrice.

Pentru a aduce spectrul de studiat în cîmpul microscopului M_1, aşezat deasupra plăcii, măsuţa poate fi deplasată atît rapid (ea fiind deblocată) apucînd de tamburul T, cît şi fin (în cazul cînd este blocată cu un şurub ce nu apare în figura V.17) rotind tamburul T.

Ocularul microscopului M_1 este prevăzut cu două fire reticulare verticale, paralele, ce permit încadrarea unei anumite linii spectrale de pe placa fotografică. Poziţia ei pe măsuţă poate fi citită cu o precizie de 0,001 mm cu ajutorul microscopului M_2. In acest scop microscopul de măsură M_2 este prevăzut cu un micrometru ocular orizontal, avînd zece diviziuni, o diviziune

reprezentînd 0,1 mm. Microscopul M_2 mai are o placă ocular din sticlă ce se poate roti din exterior cu ajutorul tamburului C, placă pe care este gravată o spirală dublă a lui Arhimede şi un cerc cu 100 diviziuni (scală circulară). La o rotire cu 360° a plăcuţei cu scala circulară, o buclă oarecare a spiralei se deplasează pe orizontală cu 0,1 mm.

Privind prin ocularul microscopului M_2 se va vedea o porţiune din scala milimetrică R, scala zecimilor de milimetru (numerotată de la 0 la 10), zece sau unusprezece bucle ale spiralei precum şi o porţiune din scala circulară (în stînga); a cărei diviziuni corespund sutimilor de mm - fig.V.18

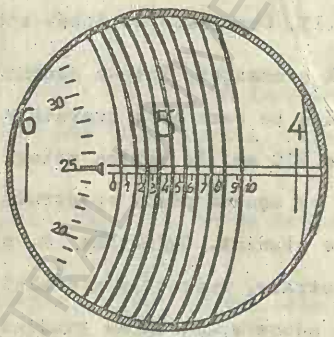


Fig.V.18. Cîmpul vizual al microscopului de măsură
(citirea aproximativă : 5,325 mm sau
cu o precizie mai mare : 5,3248 mm)

Micrometrul cu spirală se utilizează astfel : se roteşte tamburul C pînă cînd trăsătura diviziunii de pe scala milimetrică, ce se află situată pe scala zecimilor de milimetru, se încadrează între cele două ramuri apropiate ale unei bucle oarecare a spiralei. Sutimile de mm se citesc în dreptul săgeţii pe scala circulară. Pentru a mări precizia de citire se apreciază vizual

şi fracţiunile de diviziune - vezi exemplul de citire, fig.V.18.

Determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale se va face prin metoda interpolării liniare utilizînd scale lungimilor de undă, fotografiată pe placa spectrală alături de spectrul de studiat.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. Avram N., M.Pop, A.Lucaci: Fizica moleculei (Lucrări de laborator), Tipografia Universităţii din Timişoara, 1980.

2. BarrettJack: Introduction to Atomic and Molecular Structure, London, John Wiley, 1969

3. Bates L.F.: Modern Magnetism (fourth edition), Cambridge University, Press, 1963.

4. Bautry G.A.: Physique appliquée aux industrie du vide et de l'électronique, T.I.Masson et C-ie, Paris,1962.

5. Bădărău E., Ioviţu Popescu - Gaze ionizate (Procese fundamentale) Editura tehnică, Bucureşti, 1963.

6. Bîrcă D., Gălăţeanu M., Giurgea M., etc: Introducere în spectroscopia experimentală, Ed.tehnică, Bucureşti, 1966.

7. Blanc D.: Détecteurs de particules, Masson, Paris, 1959.

8. Burzo Emil - Fizica fenomenelor magnetice, vol.I, Edit.Acad.RSR, 1979.

9. Born M.: Fizică atomică (traducere din limba engleză), Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1973.

10. Bruhat G.: Cours de physique générale, Optique, 6-ème editions, Masson et C-ie, Paris, 1965.

11. Cadariu I.: Chimie fizică (vol.I - Structura atomului şi a moleculei), Ed.tehnică, Bucureşti, 1967.

12. Carrington Alan, Mc.Lachlan A. - Magnitnîi rezonans i ego primenenie v himii (traducere din limba engleză) Moskva, 1970.

13. Durand E.: Électrostatique III, Masson et C-ie Editeurs, Paris, 1966.

14. Eisberg R., Resnick R.: Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles, John Wiley et sons,

BCU JASSY CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

New-York, 1974.

15. Eliaşevici M.A.: Spectroscopia atomică şi moleculară (traducere din limba rusă). Edit.Acad.R.S.R., Bucureşti, 1966.

16. Franz I. şi colab.- Lucrări practice de fizică atomică. Tipografia Universităţii, Bucureşti, 1980

17. Friş S.E.: Opticeskie spectrî atomov, Moskva, Leningrad,1963.

18. Grecu V.V. şi colab. - Lucrări practice de Fizica moleculei, Tipografia Universităţii Bucureşti, 1983.

19. Guillien R.: Physique nucléaire appliquée, Edition Eyrolles, Paris, 1960.

20. Grivet P.: La résonance paramagnétique nucléaire, CNRS, Paris, 1955.

21. Karapetyants M., Drakin S.: The Structure of Matter (traducere din limba rusă), Mir Publishers, Moscow, 1974.

22. King W.Gerald: Spectroscopy and Molecular Structure, Holt Rinehart and Winston, New-York, 1964.

23. Kittel Charles: Introducere în fizica corpului solid, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.

24. Kondratiev V.N.: Structura atomilor şi moleculelor (traducere din limba rusă). Edit.did.şi ped.,Bucureşti,1967.

25. Lopes J.L.: Fondaments de la physique atomique. Edit.Hermann, Paris, 1967.

26. Mercea V. şi colab.: Fizica moleculei (lucrări de laborator), Centrul de multiplicare al Univ. "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, 1975.

27. Murgulescu I.G.: Introducere în chimia fizică (Atomi, moleculă, legătură chimică), vol.I.1, Edit.Acad.R.S.R. Bucureşti, 1976.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

28. Murgulescu G.I., Sahini Em.F. - Introducere în chimia fizică (Structura şi proprietăţile moleculelor), vol.I.2, Edit.Acad.R.S.R., Bucureşti 1978.

29. Olmer P.: Rayons X et radiocristallographie, Ecole nationale supérieur de la métallurgie et de l'industrie de Mines, Nancy, 1955.

30. Pop V.: Optica, vol. I, partea I-a, Curs multiplicat, Universitatea "Al.I.Cuza" Iaşi, 1980.

31. Pogany I., Baciu M., Metode fizice în chimia organică, Edit. ştiinţifică, Bucureşti 1972.

32. Roberts J.D.: Nuclear Magnetic Resonance, New-York-Toronto-London, 1959.

33. Spolschi E.V.: Physique Atomique, vol.I,II, Edit."Mir", Moscou, 1974.

34. Tamm I.E.: Bazele teoriei electricităţii (traducere din limba rusă), Ed.tehnică, Bucureşti, 1952.

35. Ţibu M., Viscrian I.: Lucrări practice de fizică atomică şi nucleară, Iaşi, Centrul de multiplicare al Universităţii, 1971.

36. Ţibu M: Fizica atomului şi moleculei, vol. I şi II, curs multiplicat, Universitatea "Al.I.Cuza" Iaşi, 1985 şi 1981.

37. Ursu I.: La résonance paramagnétique électronique, Dunod, Paris, 1968.

38. Volkenstein M.V.- Stroenie i fiziceskie svoistva molekul, Moskva, 1955.

39. Vonsovschi S.V.: Magnetismul, Edit. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1981.

40. Wichmann H.Eyving - Quantum Physics (Berkeley Physics Course vol.4), 1981

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY